



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III- Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et Environnement*

Présentée et soutenue par *William GIRAUD*
Le *6 mai 2009*

Titre : *Etude physico-chimique de l'interface bois-vin pendant l'élevage en barriques*

JURY

Nadine Le Bris-Directrice de recherche à l'IFREMER- Plouzané
Marie Mirabel - Docteur Œnologue à Chêne&Cie - Gradignan
Christine Mousty-Directrice de recherche CNRS - Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand
Patricia Taillandier - Professeur à l'ENSIACET - LGC Toulouse
Mathieu Pétrissans - Professeur à l'IUT Epinal - LERMAB Nancy
Maurice Comtat - Professeur émérite - LGC Toulouse

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés*
Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique*
Directeur(s) de Thèse : *Maurice Comtat - Professeur émérite*
Rapporteurs : *Nadine Le Bris et Mathieu Pétrissans*



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III- Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et Environnement*

Présentée et soutenue par *William GIRAUD*
Le *6 mai 2009*

Titre : *Etude physico-chimique de l'interface bois-vin pendant l'élevage en barriques*

JURY

Nadine Le Bris-Directrice de recherche à l'IFREMER- Plouzané
Marie Mirabel - Docteur Œnologue à Chêne&Cie - Gradignan
Christine Mousty-Directrice de recherche CNRS - Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand
Patricia Taillandier - Professeur à l'ENSIACET - LGC Toulouse
Mathieu Pétrissans - Professeur à l'IUT Epinal - LERMAB Nancy
Maurice Comtat - Professeur émérite - LGC Toulouse

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés*
Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique*
Directeur(s) de Thèse : *Maurice Comtat - Professeur émérite*
Rapporteurs : *Nadine Le Bris et Mathieu Pétrissans*

- Table des matières -

Introduction générale.....	i
----------------------------	---

Chapitre I : chêne, barrique et élevage du vin.

I. Anatomie du bois de chêne	
I.1. Macrostructure du bois.....	2
I.2. Microstructure du bois.....	4
II. Composition chimique du bois de chêne.....	9
III. Du bois de chêne à la barrique	
III.1. Séchage.....	13
III.2. Façonnage des douelles.....	17
III.3. Mise en forme de la barrique, bousinage.....	18
III.4. Montage et pose des fonds.....	19
III.5. Test d'étanchéité et finition de la barrique.....	20
IV. Evolution du vin au cours du vieillissement.....	21
Références bibliographiques.....	28

Chapitre II : rappels de physico-chimie.

I. Bases théoriques	
I.1. Hygroscopie du bois et porosité.....	30
I.2. Diffusion.....	31
I.3. Adsorption.....	35
I.4. Capillarité et mouillabilité.....	36
a. Mouillabilité : théorie de van Oss.....	37
b. Imprégnation dans un capillaire.....	38
I.5. Electrochimie	
a. Bases de la cinétique électrochimique.....	40
b. Les méthodes utilisées.....	44
II. Matériels et méthodes expérimentales	
II.1. Hygroscopie du bois et porosité.....	48
II.2. Capillarité et mouillabilité.....	49
II.3. Electrochimie	
a. Etude de quelques composés du bois en solution modèle.....	52
b. Suivi électrochimique de la macération de bois.....	54
c. Electrochimie sur la surface du bois.....	55
Références bibliographiques	57

Chapitre III : approches physico-chimiques de la barrique.

I. Masse volumique et degré de vide	
I.1. Détermination des conditions opératoires.....	59
I.2. Porosité des merrains	
a. Influence de l'arrosage.....	60
b. Evolution au cours du temps de maturation sur parc.....	62

I.3. Porosité des douelles	
a. Effet de la chauffe et du type de chauffage.....	64
II. Etablissement des profils de concentration	
II.1.Détermination des coefficients de diffusion dans le bois.....	65
II.2.Profils de concentration de composés au travers du bois.....	69
a. L'éthanol.....	70
b. Le vin.....	71
c. Dioxygène dans l'air.....	73
d. Dioxygène dans l'eau.....	74
e. Composés du bois.....	76
III.Adsorption.....	77
IV. Mesures de mouillabilité.....	80
IV.1. Angles de contact	
a. Etude des merrains.....	80
b. Etude des douelles.....	83
IV.2. Ascension capillaire	
a. Etude du sens d'imprégnation.....	86
b. Etude de la nature du liquide.....	89
Conclusion.....	90
Références bibliographiques.....	91

Chapitre IV : caractérisation électrochimique du bois et de sa surface.

I. En solution.....	93
I.1. Etude électrochimique des molécules dans une solution hydroalcoolique.....	95
a. Oxydation.....	95
b. Réduction.....	106
II. Application des méthodes électrochimiques d'analyse dans les macérats	
II.1.Copeaux issus de douelles.....	114
II.2.Interface bois-vin dans des conditions proches de la barrique.....	116
II.3.Tentative de mise en œuvre de l'électrochimie en couche mince sur des douelles	118
II.4.Capteur électrochimique sur la surface du bois	
a. Effet de l'âge de la maturation.....	122
b. Effet du ponçage et de l'orientation d'un merrain.....	125
c. Effet du bousinage.....	127
d. Application dans une cuve de fermentation et un vin rouge.....	128
Conclusion.....	129
Références bibliographiques.....	130
<u>Conclusion générale et perspectives.....</u>	134
<u>Nomenclature.....</u>	136

Introduction

Le monde de l'œnologie et de la viticulture est en pleine mutation et dans certains endroits en crise. En Europe, la baisse de consommation d'alcools et de vins conduit à une diminution du marché, d'autant plus aiguë que la concurrence des vins étrangers est sévère. L'évolution des goûts fait, par ailleurs, que de nombreux consommateurs sont à la recherche de produits standardisés, indépendants des terroirs et des millésimes.

Pour répondre à la demande, la production industrielle est réalisée dans des cuves en ciment ou en acier inoxydable. Le dioxygène nécessaire est alors apporté par la technique de la microoxygénation et les composés du bois proviennent de planches ou de copeaux immergés dans les cuves.

A l'opposé, 5% du vin mondial sont traditionnellement élevés dans des fûts ou des barriques en chêne. Ces récipients, venus de la plus haute antiquité, ont pendant longtemps été utilisés seulement pour le transport et le stockage du vin. Ce n'est que depuis une cinquantaine d'années environ que, grâce au progrès de l'œnologie et à une meilleure connaissance de la chimie du bois, ils sont devenus de véritables auxiliaires de la vinification et de l'élevage.

Compte tenu des enjeux économiques, la concurrence est sévère entre les partisans des deux types d'élevage et le monde de la tonnellerie investit dans la recherche pour mieux comprendre les avantages de la barrique. Ce travail qui se situe dans ce contexte a été réalisé au cours d'une thèse CIFRE, soutenu financièrement par la Société Chêne et Compagnie, propriétaire des tonnellerie Taransaud, Garnier, Canton et Kadar.

Les couples tonneliers – viticulteurs ou tonneliers – œnologues sont à la recherche de la meilleure adéquation entre le bois de la barrique et un vin jeune, pour donner à la fin de l'élevage un produit fini jugé par des experts de la dégustation sur des critères purement subjectifs. Le problème est d'une rare complexité si l'on veut bien considérer qu'il existe dans le monde plus de 5000 cépages et 250 variétés de chênes. En effet, la vigne et le chêne sont des végétaux dont la croissance dépend des conditions géologiques des sols sur lesquels ils se développent et des variations climatiques, annuelles ou multiannuelles, les échelles de temps pour les deux végétaux étant totalement différentes : la vendange est annuelle et la durée de vie d'un cep est de quelques décennies alors que le chêne utilisé pour la fabrication des barriques est souvent centenaire ou multicentenaire et que la barrique n'est utilisée que quelques années.

L'adéquation est aussi fonction des paramètres physiques rencontrés pendant l'élevage proprement dit, comme la température et l'humidité des chais ainsi que de pratiques très spécifiques comme la nature et la position de la bonde et la fréquence de la remise à niveau du vin.

Malgré la multiplicité des paramètres géologiques, climatiques, environnementaux, physiques, chimiques et biologiques, on assiste à quelques progrès venus notamment de la chimie analytique. Ainsi, 3500 composés chimiques différents ont été identifiés dans les vins et leur variation au cours du temps permet de mieux comprendre le vieillissement du vin et l'évolution de ses qualités organoleptiques. Dans les bois plusieurs centaines de molécules ont été découvertes dont la structure est responsable de propriétés organoleptiques particulières. Enfin, certaines molécules du bois et du vin peuvent réagir entre elles, ce qui augmente la complexité du produit.

Une première voie de recherche s'offre donc au chimiste qui a la possibilité de mettre au point des méthodes analytiques de plus en plus sélectives, sensibles et performantes avec des seuils de détection de plus en plus bas, pour identifier de nouvelles molécules responsables de propriétés aromatiques et gustatives particulières. Ce n'est pas la voie choisie dans ce travail, considérant qu'elle est peu conforme aux compétences du laboratoire et génératrice de résultats trop ponctuels.

Nous avons au contraire considéré la barrique comme un réacteur, siège de réactions chimiques entre les composés du bois et du vin, couplées aux phénomènes de transport de matière au travers de la paroi. Quant au bois, il est assimilé à une surface solide siège de nombreux phénomènes interfaciaux.

L'objectif général de ce travail est de proposer aux tonneliers des méthodes globales de caractérisation de matériaux poreux et d'étude de leur surface. Nous avons ainsi transposé des méthodes physicochimiques déjà utilisées dans le domaine du bois pour améliorer ses propriétés mécaniques, ses résistances à la dégradation chimique ou bactériologique.

Dans la sélection des méthodes, nous avons bénéficié d'une bibliographie abondante, provenant des secteurs du séchage, de la pyrolyse, de la modification de surface et de la fabrication de biocarburants.

D'autre part, nous avons décidé d'introduire dans le monde de la tonnellerie les méthodes électrochimiques d'analyse, car il se trouve que de nombreuses molécules présentes dans le bois ont des structures qui leur confèrent des propriétés d'électroactivité. Certaines de ces méthodes sont de simples adaptations de techniques classiques, mais un effort tout particulier a été fait pour caractériser la surface du bois par voie électrochimique.

Le premier chapitre est un résumé succinct sur les propriétés du chêne, la fabrication d'une barrique et les principaux phénomènes accompagnant l'élevage du vin en barrique.

Dans le deuxième chapitre sont rappelés les principes physico-chimiques relatifs au transfert de matière, à l'adsorption, aux interfaces solides-liquides et quelques éléments sur les méthodes d'analyses de l'électrochimie dynamique. Ce chapitre décrit aussi le matériel et les méthodes utilisées.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus à l'aide d'une méthode permettant la détermination des masses volumiques et du degré de vide de quelques échantillons de bois. La surface du bois est aussi caractérisée par la mesure d'angles de contact. Ce chapitre renferme également une réflexion et une discussion sur les différents profils de concentration déduits de modèles simples pour rendre compte de l'évaporation du vin au travers du bois, de l'entrée d'oxygène dans la barrique et de la diffusion des composés du bois dans le vin. Les phénomènes d'adsorption sur la surface du bois et leur couplage à des phénomènes de transfert de matière sont décrits et une tentative d'utilisation de l'ascension capillaire pour caractériser la structure poreuse du bois est présentée.

Le quatrième chapitre traite des résultats électrochimiques avec d'abord la présentation des caractéristiques d'une vingtaine de molécules issues du bois et étudiées dans une solution hydroalcoolique, avec l'oxydation de quelques molécules, et la réduction d'aldéhydes. Une deuxième partie est relative à la caractérisation électrochimique de macérats de copeaux et de divers échantillons de bois dans des solutions hydroalcooliques. La troisième partie est plus particulièrement consacrée à la détermination électrochimique de la surface du bois proprement dite et à la démarche suivie pour proposer un capteur électrochimique original.

- Chapitre I -

Chêne, barrique et élevage du vin.

Il semble que des récipients en bois ayant une forme proche de la barrique actuelle aient été utilisés comme instruments de mesure pour le blé aux alentours de -2600 avant JC. Le premier emploi de la barrique pour le transport du vin est relaté par Hérodorus en -485 avant JC. Elle est en bois de palmier et sert au transport du vin sur l'Euphrate depuis l'Arménie. Il faut attendre le début du premier siècle pour avoir une description précise d'une barrique fabriquée à partir du bois des Alpes, plus longue et moins large que les barriques actuelles. Grâce aux progrès de la poterie et surtout de la céramique, les amphores en terre ont progressivement remplacé les récipients en bois qui n'assuraient pas toujours une conservation optimale des produits contenus.

Mais durant l'Empire romain, les barriques en bois de chêne, de châtaignier ou d'acacia, remplacent progressivement les amphores beaucoup plus fragiles. Il faut attendre 1855 pour la normalisation des dimensions de la barrique dite bordelaise, d'une contenance de 225 litres, facile à manipuler, à remplir et à vider. Pendant toutes ces années, la barrique n'a comme seule finalité que le transport du vin.

L'attitude des utilisateurs a brusquement changé au milieu du XX^{ème} siècle, grâce d'une part aux progrès en œnologie et d'autre part à une meilleure connaissance de la composition chimique du chêne et des interactions entre le bois et le vin.

Il semble désormais possible de tirer profit du contact entre le bois et le vin pour l'amélioration des qualités organoleptiques de ce dernier pendant l'élevage, c'est-à-dire entre la fin des fermentations alcoolique et malolactique et la mise en bouteille.

Il existe 250 espèces de chênes, mais seulement trois sont couramment utilisées pour la fabrication des barriques. Bien que 95% au moins du vin mondial soient actuellement élevés dans des cuves en ciment ou en acier inoxydable, on fabrique en France plus de 700 000 barriques en chêne par an. L'industrie de la tonnellerie française représente environ 2000 emplois, répartis dans une centaine d'entreprises.

Le but de ce chapitre est de fournir quelques données sur le bois de chêne et ses propriétés physico-chimiques, sur les processus rencontrés pour passer de l'arbre à la barrique et leurs impacts sur les propriétés du bois. Il se termine par une description rapide des phénomènes intervenant dans le vieillissement du vin, en particulier lors de son séjour au contact du bois de chêne.

Le tableau 1 résume les types de chênes utilisés en tonnellerie ainsi que la localisation des forêts dans lesquelles ils se développent.

Nom	Chêne pédonculé	Chêne rouvre (ou sessile)	Chêne blanc américain
Espèce	<i>Quercus robur</i> <i>Quercus pedunculata</i>	<i>Quercus petraea</i> <i>Quercus sessilis</i>	<i>Quercus alba</i>
Localisation en France	Plaines du sud-ouest et du centre. Massif central	Centre de la France	Amérique du nord

Tableau 1 : principales espèces de chênes utilisés en tonnellerie.

La différence principale entre ces trois types de chênes provient des terrains sur lesquels ils se développent :

- des terres argilo-calcaires et granitiques pour les chênes pédonculés, avec une grande croissance annuelle et une structure grossière.
- des sols argileux ou siliceux plus pauvres pour les chênes sessiles, avec une croissance annuelle faible.

Une autre différence est liée à l'obturation naturelle des vaisseaux longitudinaux dans le chêne américain qui peut être débité par sciage. L'explication de ces différences nécessite de décrire, même brièvement, la structure du bois de chêne.

I. Anatomie du bois de chêne

I.1. Macrostructure du bois

Le plan ligneux du bois suit une organisation tridimensionnelle comme indiqué sur le schéma 1. Le tableau 2 mentionne les principaux constituants macroscopiques du bois et leur définition. Le bois croît annuellement par cercles concentriques appelés cernes dont le nombre permet d'estimer l'âge de l'arbre.

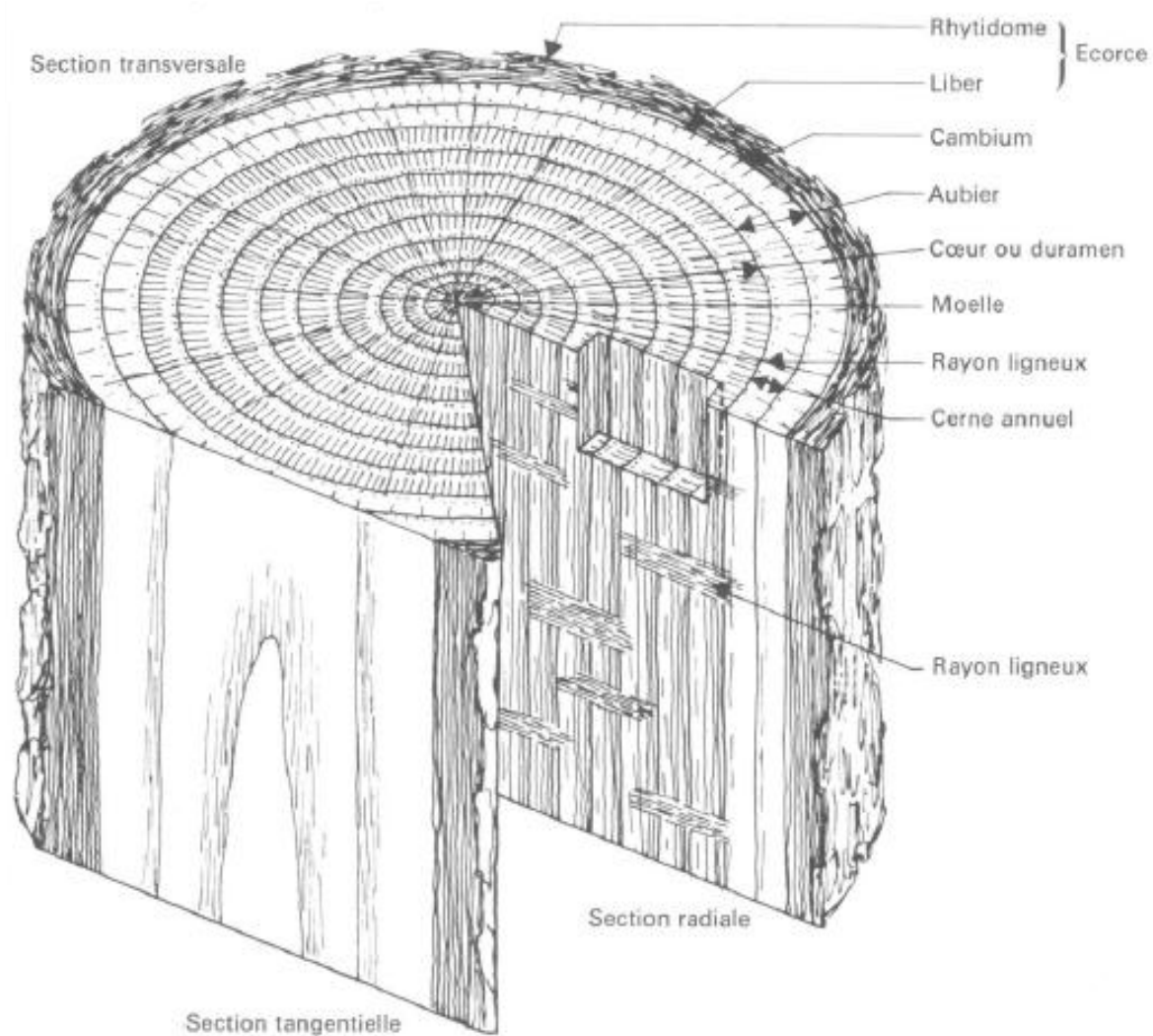


Schéma 1 : principales parties d'un bois de feuill.

Nom	Description
Aubier	Bois jeune, tendre et clair assurant principalement le transport de l'eau et des nutriments.
Cambium	Lieu de synthèse des cellules du bois.
Cerne annuel	Bois formé pendant une année dans une région tempérée.
Cœur ou duramen	Bois dur et fortement lignifié assurant principalement le soutien de l'arbre, le stockage des déchets ainsi que les réserves.
Liber	Partie vivante de l'écorce.
Moelle	Partie centrale de l'arbre.
Rayon ligneux	Fine couche claire de cellules orientées dans le sens radial.
Rhytidome	Partie morte de l'écorce.
Thylle	Excroissance cellulaire obstruant les vaisseaux.

Tableau 2 : principaux éléments macroscopiques du bois de chêne

Chaque cerne est composé de deux parties. Le bois initial ou bois de printemps correspond à une période de forte croissance de l'arbre caractérisée par la formation de larges vaisseaux. Le bois final ou bois d'été est dense, sombre et constitué de vaisseaux très étroits et de fibres. La proportion entre le bois de printemps et le bois d'été varie selon l'espèce et les conditions de croissance.

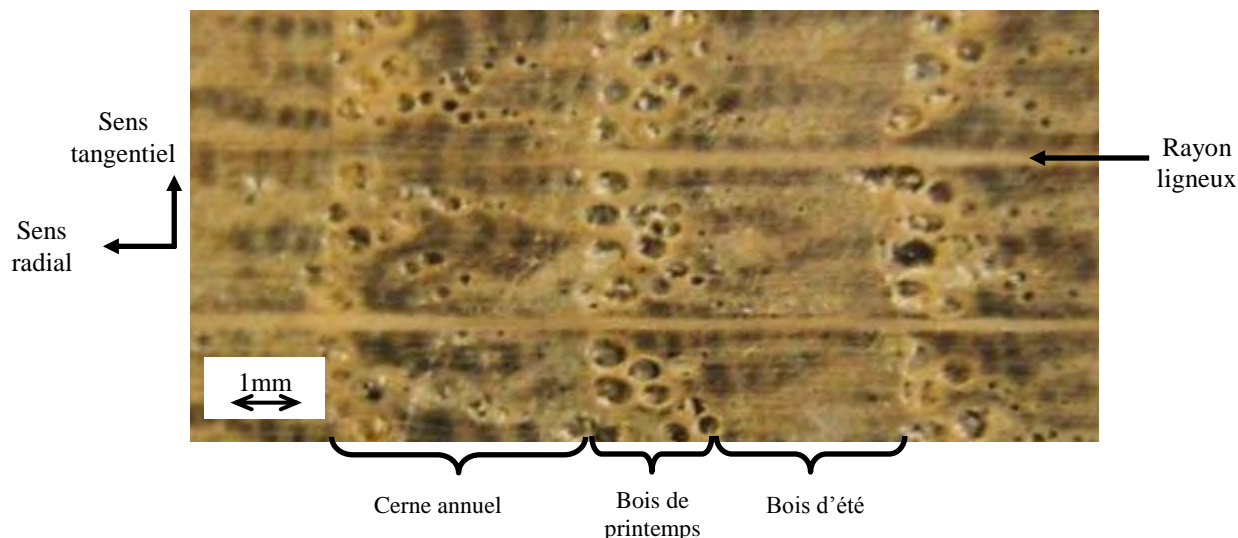


Photo 1 : section transversale du bois de chêne (Photographie Chêne & Cie).

Dans le vocabulaire tonnelier, l'épaisseur des cernes permet de définir la notion de grain donné dans le tableau 3.

Classification du grain	Type	Largeur de cerne (mm)
Très serré	Allier	<1
Serré	Centre France	<1
Moyen	Vosges	2-4
Gros	Limousin	4-5

Tableau 3 : classification de la taille des grains ([1]).

I.2. Microstructure du bois

Les cellules végétales sont constituées, comme indiqué sur le schéma 2, d'une paroi primaire et d'une paroi secondaire. Les cellules sont jointes entre elles par une couche de transition, la couche mitoyenne.

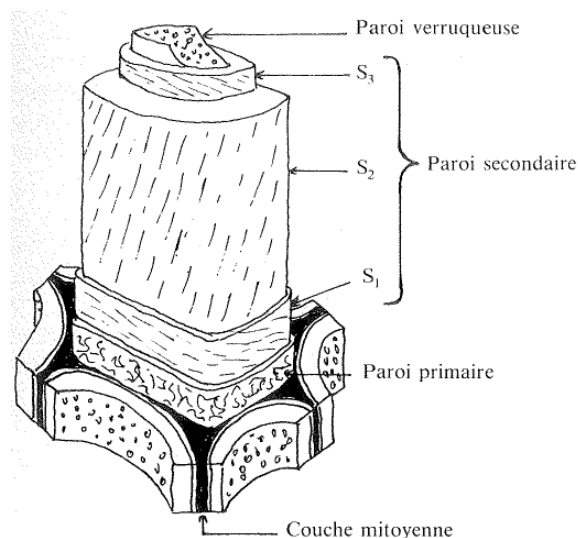


Schéma 2 : éléments constitutifs de la structure des cellules du bois (Cours illustré d'anatomie du bois, Detienne).

La paroi primaire est fine et souple d'épaisseur $0,1\mu\text{m}$ dans le bois vivant et $0,03\mu\text{m}$ dans le duramen ([2]). Elle est formée de plusieurs couches de microfibrilles de cellulose enchevêtrées (photo 2) et mélangées à des substances pectiques qui assurent l'adhésion avec la lamelle moyenne.

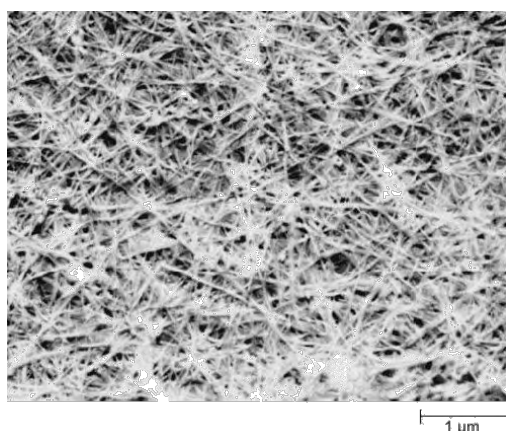


Photo 2 : observation de la paroi primaire au MEB (Cegep Sainte-Foy).

La paroi secondaire, constituée de microfibrilles de cellulose lignifiées, est la couche la plus structurale du bois qui détermine la résistance mécanique de la cellule et de l'arbre. L'adjonction de lignine, de nature hydrophobe, rend la paroi imperméable et bloque le passage de l'eau et des nutriments, ce qui entraîne la mort d'une partie des cellules et développe ainsi leur rôle de soutien mécanique. La résistance mécanique de la paroi secondaire provient de son organisation sous forme de trois couches croisées de microfibrilles. Chaque couche est caractérisée par plusieurs paramètres : son épaisseur, la proportion de cellulose qu'elle contient, le sens d'enroulement des microfibrilles autour de la cellule et l'angle qu'elles font avec l'axe de la cellule. Les microfibrilles de cellulose de la

paroi secondaire sont très sensibles à l'humidité, ce qui engendre soit un retrait soit un gonflement du bois à l'échelle macroscopique.

La lamelle moyenne, riche en pectine, est une couche intercellulaire d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5 μm , plus mince dans l'aubier que dans le duramen. Elle est fortement lignifiée et joue le rôle de liant entre les parois primaires de cellules voisines.

Lors de la division cellulaire, la fusion des membranes n'est pas complète, il subsiste des orifices appelés plasmodesmes (schéma 3) où la continuité entre les cytoplasmes des cellules filles est maintenue. Lors de la formation de la paroi secondaire, les plasmodesmes ne sont pas recouverts et sont groupés par zones appelées ponctuations ([3]). Les communications latérales avec les autres éléments anatomiques se font au travers de ces ponctuations aréolées. Elles ont une importance considérable dans la perméabilité du bois car elles constituent les principales voies de circulation des fluides dans les directions transverses.

Siau ([4]) a évalué le diamètre des ponctuations à $6\mu\text{m}$ et l'épaisseur de leur membrane, qui peut être poreuse ([5]), variant de 0,15 à $0,30\mu\text{m}$. Dans le duramen, ces membranes sont majoritairement incrustées par des composés phénoliques. Chez les feuillus, la perméabilité du duramen vis-à-vis des fluides dans les directions transversales démontre cependant l'existence de micropores (5 à 170 nm) traversant la membrane ([4]) (schéma 3).

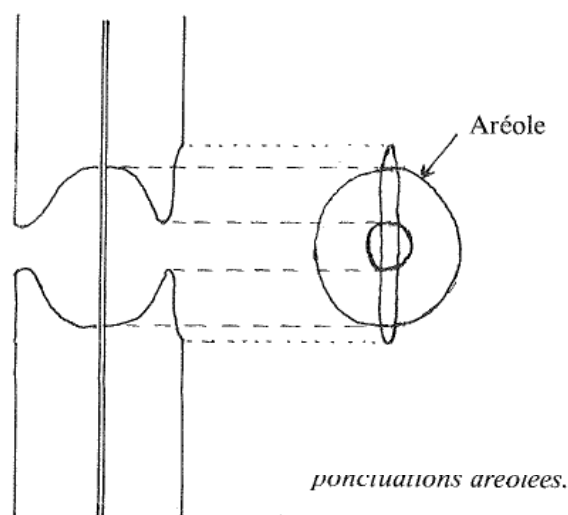


Schéma 3 : structure d'une ponctuation aérolée (Cours illustré d'anatomie du bois, Detienne).

Toutes les cellules du bois possèdent les éléments constitutifs décrits précédemment mais dans des proportions, des formes et des tailles différentes selon le type de cellule et son rôle joué au sein de l'arbre. Le bois est principalement constitué de tissus vasculaires, de fibres et de parenchymes dont quelques caractéristiques sont indiquées dans le tableau 4 :

Types cellulaires du bois de chêne		Localisation dans le chêne	Rôle dans l'arbre	Propriétés liées pour l'utilisateur
Éléments de vaisseaux		-Vaisseaux de très gros diamètre dans le bois initial. -Vaisseaux de très petit diamètre dans le bois final, en plages.	-Conduction de la sève brute ascendante, cellules à parois minces	-Zone du bois à faible densité et à faibles propriétés mécaniques. -Porosité. -Perméabilité mais étanchéité lorsque envahissement par les thylls.
Fibres		-En plages dans le bois final.	-Soutien -Résistance mécanique -Maintien de la verticalité des tiges et de l'angle des branches ; cellules à parois épaisses	-Zone de bois à forte densité et à forte propriétés mécaniques. -Rétractibilité élevée
Parenchymes	Longitudinal	-Diffus, tangentiel ou associés aux vaisseaux	-Biochimique -Rôle important dans la duraminisation	-Zone de bois à faible densité. -Propriétés : chimiques (ellagitanins), durabilité, à l'origine des thylls.
	Radial	-Rayons ligneux unisériés ou multisériés	-Comme ci-dessus plus conduction radiale	-Zone de bois à forte densité. -Propriétés : comme ci-dessus plus zone préférentielle de rupture (débit par fente, fente au séchage). -Rôle dans la rétractabilité.

Tableau 4 : principaux types de cellules du bois de chêne et leurs propriétés ([6]).

Un vaisseau est constitué d'un empilement de cellules à peu près cylindriques, son diamètre moyen est proche de 300µm et peut atteindre plusieurs mètres de long. Chaque cellule est connectée à ses voisines grâce à des perforations à chacune de ses extrémités qui permettent la conduction de l'eau et des nutriments. De nombreuses punctuations latérales tapissent les parois des cellules et permettent aux vaisseaux de communiquer avec les fibres voisines ([7]).

Le parenchyme est une cellule mince, flexible car dépourvue de paroi secondaire et peut être doté de punctuations simples. Le parenchyme assure la plupart des fonctions métaboliques dans l'aubier : accumulation de réserves, restitution et transformations chimiques. Il joue un rôle primordial dans le processus de duraminisation lors du passage du bois d'aubier au bois mort ; il est aussi amené à subir une lignification de sa paroi ([2]).

La photo 3 permet de distinguer les deux types de parenchymes longitudinaux. Le premier est dit apotrachéal et communique avec les vaisseaux qui l'entourent. Le second est paratrachéal car il n'offre pas de voie de communication latérale.

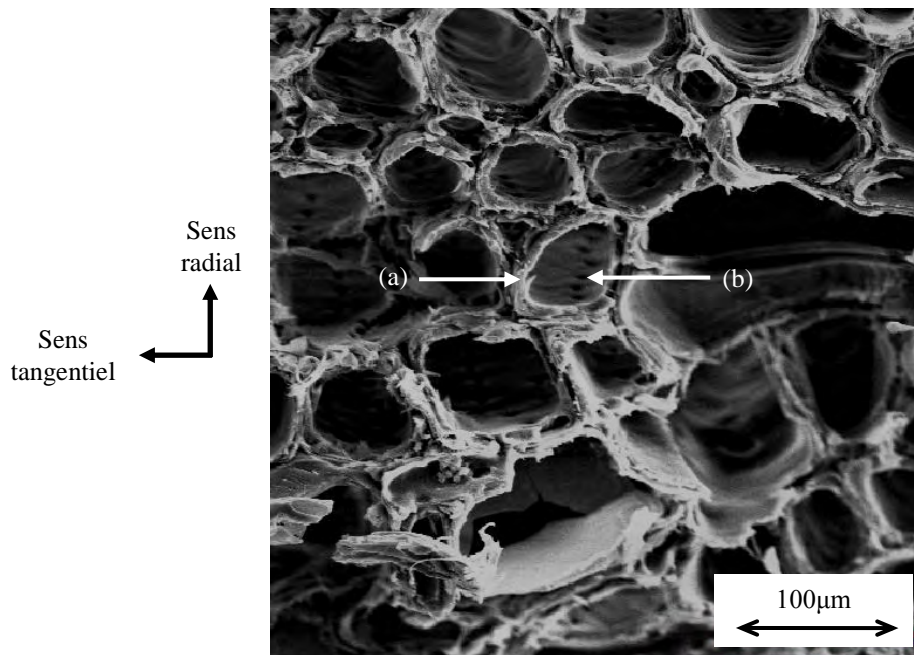


Photo 3 : cliché MEB, coupe de parenchymes longitudinaux avec au centre un parenchyme apotrachéal (a) le long duquel sont disséminées des ponctuations (b).

(Photographie : Chêne&Cie).

Les rayons ligneux (photo 4) sont constitués de parenchymes lorsque le bois est fonctionnel. Il existe deux types de rayons ligneux : les unisériés composés d'une file de cellules et les plurisériés composés de 15 à 50 cellules en largeur et pouvant atteindre plusieurs centimètres en hauteur. Les gros rayons sont dits homogènes car ils sont constitués de cellules de parenchyme allongées de manière systématique dans le sens radial.

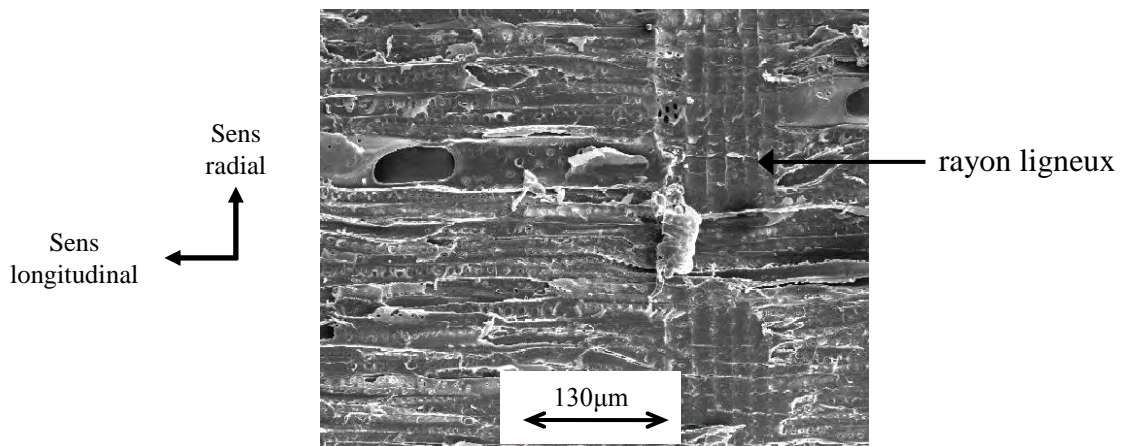


Photo 4 : observation au MEB du plan longitudinal radial au centre du cliché un parenchyme pourvu de nombreuses ponctuations (Photographie Chêne&Cie).

Ils assurent le rôle de conduction dans le sens radial et communiquent avec les parenchymes longitudinaux et les vaisseaux via leurs ponctuations aréolées. Ils créent une anisotropie dans le plan longitudinal et un renfort mécanique important dans le sens radial ([8]).

Certains vaisseaux sont obstrués naturellement par des excroissances cellulaires appelées thylls, conduisant à la chute des feuilles en automne et à la transformation de l'aubier en duramen ([9, 10]). Il arrive aussi que des thylls soient formées en réaction à des attaques de champignons ou de bactéries ([11]).

Les fibres ligneuses libriformes représentent entre 50% et 60% de la masse du bois et participent uniquement au soutien mécanique du bois.

Contrairement aux résineux ne possédant que des trachéides dans le sens longitudinal, le chêne est une espèce hétéroxylée car il possède plusieurs types de cellules comme les vaisseaux, les fibres ou les parenchymes. Cette spécialisation des cellules révèle une évolution plus avancée des feuillus par rapport aux résineux sur le plan phylogénétique. Pour autant, bien que cette évolution se soit produite progressivement au cours de centaines de millions d'années, chez le chêne subsistent encore des cellules telles que les trachéides et des cellules en partie spécialisées appelées trachéides vasculaires, trachéides vasicentriques ou fibres trachéides.

II. Composition chimique du bois de chêne

Le bois est principalement constitué de trois polymères : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine ; les autres molécules présentes constituent les composés dits extractibles. Le tableau 5 donne le pourcentage massique des principaux composés du bois :

Composés	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Extractibles
Proportion (%)	42	22	26	10

Tableau 5 : principaux composés du bois de chêne sec.

Le bois est un matériau hygroscopique (chapitre II, I.1), il est susceptible de perdre ou de reprendre de l'humidité en fonction de la température et surtout de l'humidité relative de l'air ambiant. Le bois enferme 50% d'eau pour du bois frais et environ 12 et 15% d'humidité en fin de séchage.

La cellulose est constituée de molécules de glucose cyclique de configuration β (figure 1), reliées par des liaisons 1-4. Le motif de la cellulose est la cellobiose, formée à partir de deux molécules de β glucose (figure 2).

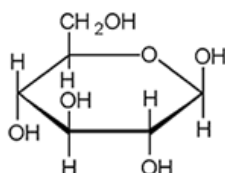


Figure 1: β -glucose

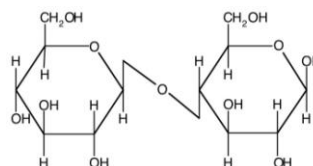


Figure 2: cellobiose

Les groupements hydroxyles forment des liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires. Les chaînes moléculaires de la cellulose sont organisées en microfibrilles d'un diamètre compris entre 5 et 12 nm présentant des zones cristallines (60-70%) ([3, 12]). Les zones non cristallines sont capables d'absorber les molécules d'eau de manière réversible ; la cellulose peut alors être soumise à un gonflement ou à un retrait.

Les hémicelluloses sont des polyoses dont les chaînes sont ramifiées et plus courtes que celles de la cellulose. Les unités oses sont représentées par des pentoses, des hexoses, des acides hexuroniques et des désoxyoses (figure 3).

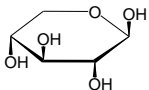
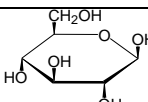
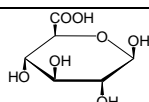
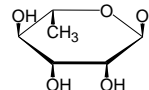
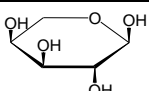
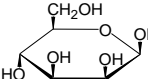
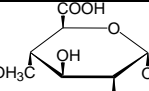
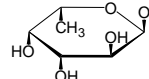
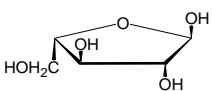
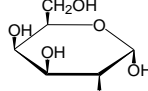
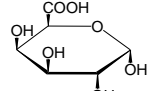
<i>Pentoses</i>	<i>Hexoses</i>	<i>Acide hexuroniques</i>	<i>Désoxyoses</i>
 β -D-Xylose	 β -D-Glucose	 Acide β -D-Glucuronique	 α -L-Rhamnose
 α -L-Arabinopyranose	 β -D-mannose	 Acide α -D-methylglucuronique	 α -L-fucose
 α -L-Arabinofuranose	 α -D-Galactose	 Acide α -D-galacturonique	

Figure 3 : structures des oses constitutifs des hémicelluloses.

La chaîne principale d'un polyose peut être constituée d'une seule unité (homopolymère), telle que celle des xylanes ou de deux unités ou plus (hétéropolymère) comme dans le cas des glucomannanes. Quelques unités des chaînes latérales du polymère peuvent contenir de l'acide 4-O-méthylglucuronique ou des molécules de galactose.

Les hémicelluloses sont les polymères les plus thermosensibles du bois.

La lignine est un polymère polyphénolique constitué essentiellement par les unités hydroxyphénylpropane, gäiacyle et syringyle (figure 4) :

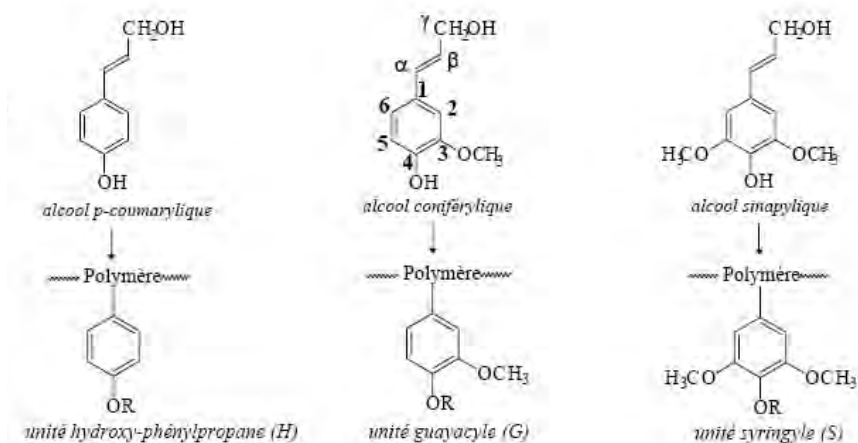


Figure 4 : molécules de base constitutives de la lignine.

Lors de la biosynthèse de la lignine, les alcools mentionnés sur la figure 4 sont oxydés et les radicaux libres formés se recombinent de manière aléatoire pour former les chaînes de polymère. La lignine présente alors une structure fortement ramifiée et réticulée, ce qui lui apporte une très bonne résistance mécanique et sa nature hydrophobe la protège contre des attaques biologiques extérieures.

Les composés dits extractibles peuvent être libérés en solution. Les plus fréquemment rencontrés sont : des lignanes (lyonirésinol), des coumarines (scopolétine), des acides phénols (acides gallique et ellagique), des tanins (gallotanins, ellagitanins), des acides gras, des terpènes et des lactones (β méthyl γ octolactone, stéroïdes, caroténoïdes).

Les composés extractibles dépendent de la nature du chêne utilisé en tonnellerie comme l'indique le tableau 6 :

Nom	Chêne rouvre ou sessile	Chêne pédonculé	Chêne blanc américain
Ellagitanins	8,9	16,7	6,7
Vanilline	0 ,05	0,04	0 ,07
β méthyl γ octolactone	0,5	0,1	1,0
Eugénol	0,05	0,01	0,02

Tableau 6 : concentration ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) de composés extractibles pour différentes espèces botaniques de chênes ([13]).

Des phénols volatils sont présents en faibles quantités dans le bois frais. On trouve principalement la vanilline et le syringaldéhyde avec des concentrations allant jusqu'à une dizaine de milligrammes par gramme de bois sec ainsi que l'eugénol, le gaïacol, le coniféraldéhyde et quelques autres composés en quantités moindres [14, 15].

Les lignanes sont des dimères optiquement actifs liés par l'atome de carbone central de leurs chaînes latérales [16]. Les deux isomères du lyonirésinol sont les deux lignanes majoritaires dans le chêne [16, 17] et peuvent atteindre jusqu'à 40mg/kg dans le bois de chêne pédonculé ([18]).

Les tanins du bois sont classés en deux catégories : les tanins hydrolysables (ellagitanins et gallotanins) et les tanins condensés non hydrolysables (en quantité moins importante).

Huit ellagitanins ont été identifiés dans le bois de chêne (figure 5) : la vescalagine, la castalagine, la grandinine et les roburines A à E. La vescalagine et la castalagine représentent la moitié des ellagitanins présents dans le bois de chêne et leur concentration est comprise entre quelques milligrammes et plus de quarante milligrammes par gramme de bois sec [15, 19].

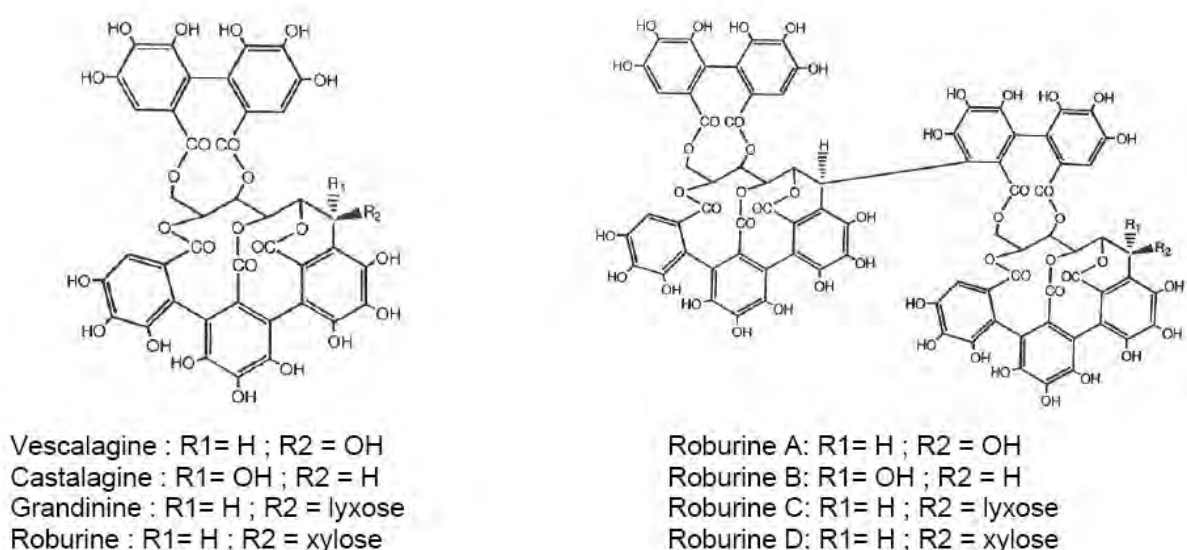


Figure 5 : structure des ellagitanins présents dans le bois

Les ellagitanins sont principalement localisés dans les rayons ligneux et les vacuoles des parenchymes [20].

Les tanins condensés (ou proanthocyanidines) sont des polymères d'unités flavonoïdes reliées par de fortes liaisons C-C. Leur concentration est inférieure à un milligramme par gramme de bois sec [21].

Les gallotanins, constitués de polygalloylglucoses, sont présents en plus faible quantité que les ellagitanins ([22]).

Les lactones sont caractérisées par une fonction ester dans un cycle. La whisky lactone est présente dans le bois de chêne sous ses deux formes isomères. La forme cis- β -méthyl- γ -octalactone est majoritaire avec une concentration variant entre quelques microgrammes et

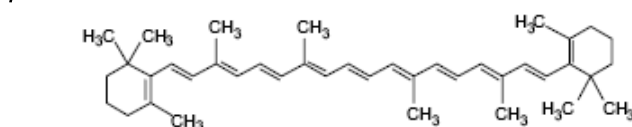
une dizaine de microgrammes par gramme de bois sec [15, 23]. Les coumarines sont des lactones issues de la cyclisation de l'acide p-hydroxycinnamique. Les principales coumarines présentes dans le bois sont l'esculine, la scopoline et l'ombelliférone susceptibles de perdre leur sucre par hydrolyse pour former le glucoside correspondant.

Sept alcanes avec des chaînes en C4 jusqu'en C18 ont été identifiés dans le bois de chêne. Les acides gras majoritaires sont les acides oléiques et linoléiques (chaînes polyinsaturées en C18) ainsi que l'acide palmitique (chaîne saturée en C16).

Les terpènes sont des dérivés polymères d'isoprène classés suivant leur degré de polymérisation : mono-, di-, tri-, tétra-, -sesqui et polyterpènes.

Les caroténoïdes sont constitués de chaînes hydrocarbonées de polyènes biosynthétisés à partir de huit unités isoprènes (tétraterpènes) et possèdent donc un squelette en C40. Masson *et al* ([24]) ont montré que la β -carotène et la lutéine sont les deux caroténoïdes majoritaires dans le bois de chêne.

β -Carotène



Lutéine

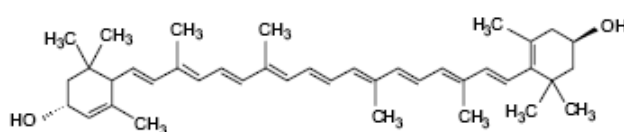


Figure 6 : structure des caroténoïdes présents dans le bois de chêne

Les composés minéraux du bois sont des sels de potassium, de calcium et de magnésium.

III. Du bois de chêne à la barrique

III.1. Séchage

Le nom de merrain est donné aux pièces de bois destinées à la fabrication des futures barriques. Un protocole rigoureux est suivi pour la préparation de ces éléments car la qualité de la barrique en dépend.

Les chênes sont abattus et élagués pour former des billes qui sont acheminées jusqu'au lieu de fendage et de sciage du bois nommé méranderie. La tonnellerie Taransaud est principalement fournie en merrains par deux méranderies situées à La Châtre et à Ségonzac à proximité de Cognac.

Ces billes (photo 6), appelées grumes à merrains, sont sciées en billons de 95cm (barriques de 225L) de long qui sont eux-mêmes fendus en doublons (photo 5).

Contrairement au chêne américain le fendage est indispensable pour le chêne d'origine européenne car les thylls obstruant les vaisseaux du bois mort sont trop peu nombreuses pour assurer l'étanchéité des futures barriques. Le fendage permet d'obtenir des planches qui suivent le fil du bois afin que le vin ne soit pas en contact direct avec l'ouverture des vaisseaux du bois au niveau des douelles.



Photo 5 : fendage d'un billon de bois (Photographie Taransaud).

La section du bois en contact avec le vin est essentielle car elle détermine la prédominance des interactions durant l'élevage : adsorption, absorption, libération des molécules dans le vin et transfert de matière. La barrique est toujours préparée de telle sorte que le plan radial soit en contact avec le vin. La photo 6 et le schéma 4 permettent de situer la position du merrain (pointillés rouges) au sein de l'arbre et l'orientation des différentes cellules au sein d'une douelle.



Photo 6 : bille de chêne désaxé (Photographie Taransaud).

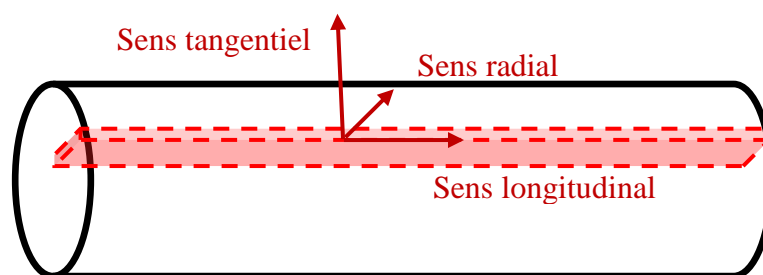


Schéma 4 : position du merrain dans le tronc d'arbre.

Une fois fendu, le bois est scié suivant le fil du bois pour obtenir des planches de 25 ou 31mm d'épaisseur destinées à la fabrication des douelles dont l'épaisseur est de 22 ou 27mm. Seul le bois de cœur est utilisé pour la préparation des merrains ce qui correspond à un rendement d'environ 20% à partir du bois brut. Sur 5m³ de grumes, 1m³ seulement est exploitable pour la fabrication de 10 à 11 fûts de 225L. Ces pertes sont la principale raison du coût élevé de la barrique en chêne européen. Les chutes non utilisées à la fabrication de la barrique deviennent des copeaux pour le vieillissement de vins en cuves inertes ou du bois de chauffage.

Les merrains sont expédiés directement après leur débitage sur le parc à merrains de la tonnellerie (photo 7). Ils sont disposés sous forme de piles, chacune constituée de couches croisées de merrains suffisamment espacées pour permettre une bonne ventilation durant la période de séchage.



Photo 7 : parc à merrains Taransaud à Cognac (Photographie Taransaud).

Le bois passe d'une humidité relative de 40-60% en début de séchage à environ 15% en fin de séchage lorsqu'il est en équilibre avec l'humidité de l'air. Le traitement du bois en étuve pourrait accroître la vitesse de séchage mais les œnologues restent attachés au mode de séchage traditionnel et complexe qui fait intervenir différents processus physiques, chimiques et biochimiques.

L'épaisseur des merrains détermine la durée du séchage sur parc, 24 mois pour les merrains de 25mm, 30 mois pour ceux de 31mm et 36 mois pour les merrains de 31mm à gros grain. Depuis quelques années seulement, la tonnellerie Taransaud produit des barriques dont les merrains sont exposés cinq années sur parc. Le temps de séchage nécessaire, qui relève de l'empirisme, se base sur une vitesse de un centimètre par an suivant l'épaisseur des merrains.

Les merrains sont exposés aux intempéries et les eaux de pluie permettent de lessiver la surface du bois ([25]). Les tanins, en particulier les ellagitannins, sont hydrolysés, ce qui est bénéfique car ces composés sont jugés néfastes d'un point de vue organoleptique en accentuant considérablement l'astringence du vin. Une partie des composés extractibles est entraînée par l'écoulement de l'eau mais ce phénomène reste localisé en surface des merrains.

La biodégradation du bois peut intervenir pendant la phase de stockage des merrains sur des périodes qui peuvent aller jusqu'à cinq ans. Elle a lieu notamment sous l'effet de champignons qui possèdent des enzymes variées capables de dégrader les polymères, par hydrolyse ou par oxydoréduction. La cellulose et l'hémicellulose sont surtout dégradées par suite de réactions d'hydrolyse qui libèrent essentiellement des sucres, et de l'acide acétique dans le cas de l'hémicellulose. La lignine, beaucoup plus résistante, est principalement dégradée par oxydoréduction, notamment par l'action de laccases et de peroxydases. Le mécanisme réactionnel met en jeu des cofacteurs organiques ou inorganiques responsables de la catalyse de réactions radicalaires. Malgré quelques divergences dans la bibliographie, il semble que les réactions de biodégradation n'affectent que la surface du bois. De ce fait, les opérations mécaniques utilisées au cours de la transformation du merrain en douelle éliminent la plus grande partie des microorganismes et des produits de dégradation qui pourraient persister au contact du bois. Les traitements thermiques mis en œuvre lors de la fabrication de la barrique conduisent à la combustion des microorganismes et des produits de dégradation restants. Dans le cas où les réactions de biodégradation ont atteint des couches un peu plus profondes du merrain, la structure chimique et les dimensions des pores sont légèrement modifiées ([26-29]).

III.2. Façonnage de la douelle

Lorsque le temps de séchage est suffisant et que la maturation est jugée correcte, les douelles rentrent dans le processus de fabrication de la barrique. Elles sont triées suivant la taille du grain et la qualité du bois.

Chaque douelle passe dans une machine qui calcule l'épaisseur de la couche de bois à enlever pour ajuster leur forme, une à une, de manière automatique. Les différentes étapes essentielles pour la préparation d'une douelle sont représentées sur la figure 7 :

- **Ecourtage** : les extrémités de la douelle sont sciées pour l'ajuster à la bonne longueur.
- **Dolage** : la face externe est arrondie.
- **Evidage** : la face interne est légèrement évidée pour faciliter le cintrage et éviter les cassures.
- **Fléchage** : la forme arrondie de la barrique nécessite de réduire progressivement la largeur des extrémités de la douelle à partir du bouge.

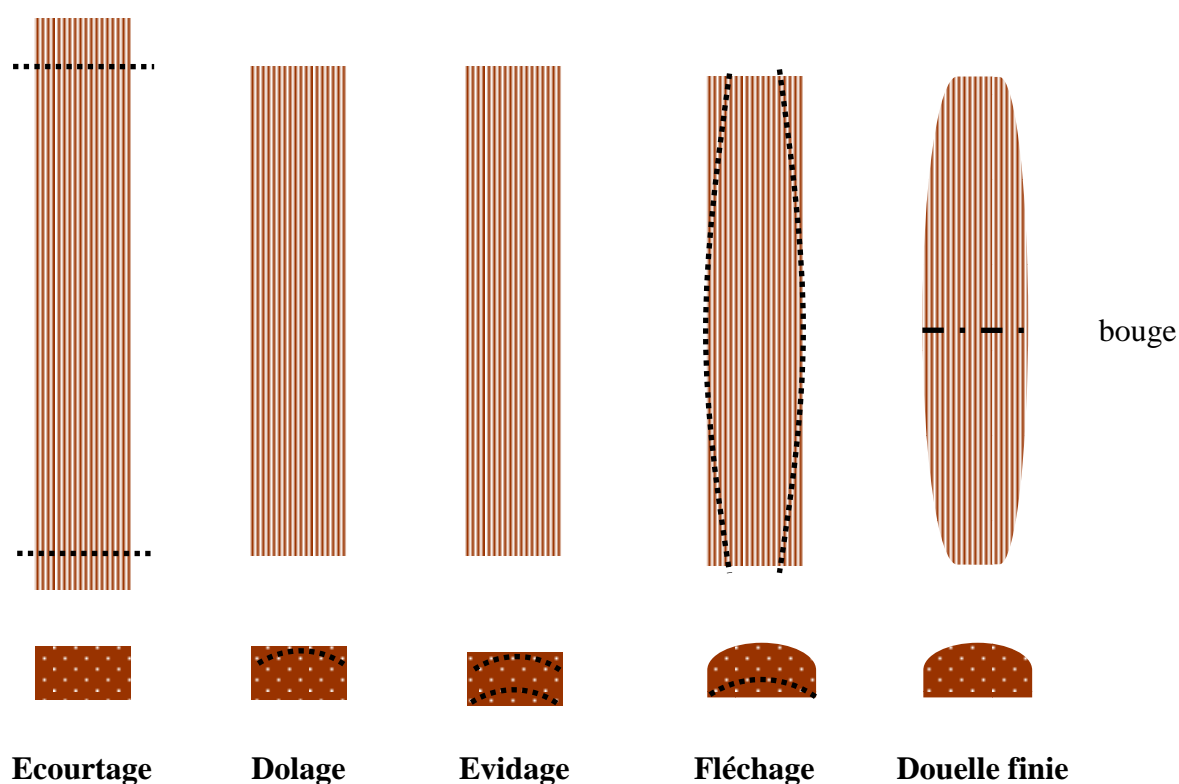


Figure 7 : les différentes étapes du façonnage des douelles

III.3. Mise en forme de la barrique, bousinage

Les douelles sélectionnées pour la fabrication d'une barrique sont placées sur un gabarit puis disposées à l'intérieur d'un cercle, c'est la mise en rose (photo 8).

Un câble métallique est ensuite entouré autour des douelles les plus écartées à une vingtaine de centimètre de hauteur à partir du bas. Une flamme d'environ 100°C est placée au centre du fût et le bois est régulièrement humidifié pour le rendre déformable. Le câble est resserré très lentement jusqu'à ce que les joints des douelles du bas se touchent. Un cercle est ensuite placé en bas de la barrique, ce qui lui permet de conserver sa nouvelle forme lorsque la tension du câble est relâchée.



Photo 8 : mise en rose de la barrique (Photographie Taransaud).

La barrique peut alors être bousinée suivant la destination qui lui est attribuée. Cette opération consiste à chauffer l'intérieur pendant des temps inférieurs à 10 minutes et à des températures différentes comme indiqué dans le tableau 7 :

Type de chauffe	Température de la surface interne (°C)
M	<200
M+	~200
F	>200

Tableau 7 : températures et temps de chauffe lors du bousinage [30].

Remarque : la société Taransaud pratique également une grande chauffe (notée G) qui sera évoquée ultérieurement et qui correspond à un traitement thermique d'environ 30 minutes à des températures inférieures à 200°C.

La chauffe légère modifie très peu les arômes naturels du bois de chêne et conserve l'aspect du bois brut séché.

La chauffe moyenne produit des aldéhydes phénoliques à partir de la lignine, notamment la vanilline et des aldéhydes furaniques à partir des hémicelluloses. Ces composés donnent au bois une couleur s'apparentant au caramel. La dégradation des hémicelluloses produit également des composés responsables des grillées. Ce type de chauffage réduit la solubilité des tanins et facilite leur dégradation en acides ellagique et gallique.

La chauffe forte provoque la carbonisation de la surface interne du bois et transforme les aldéhydes phénoliques et furaniques en phénols volatils : gaïacol, 4-méthylgaïacol, diméthoxy-2,6-phénol, eugénol et 4-vinylgaïacol. La vanilline et le syringaldéhyde sont progressivement détruits.

La chauffe forte peut provoquer des microfractures du bois, de longueurs comprises entre quelques micromètres et quelques millimètres et de profondeur voisine de 600 micromètres.

Le charbon de bois sur la surface interne peut participer à la décoloration des vins rouges et à l'adsorption de composés à odeur désagréable. Le chauffage transforme également plusieurs aldéhydes insaturés, notamment le 2-nonénal responsable de l'odeur de sciure parfois rencontrée.

III.4. Montage et pose des fonds

La préparation des fonds requiert beaucoup de soin car ce sont les parties les plus fragiles de la barrique. Les fonds sont composés de planches de même épaisseur que les douelles mais non chauffées. La structure des fonds est renforcée par des tourillons en bois d'acacia. Les jointures entre les planches sont assurées par des joncs (figure 8).

La barrique chauffée est préparée pour recevoir les fonds. Le trou de bonde est percé avec un angle de 7°. Le chanfrein est taillé à la machine ainsi que le jable où vient s'encaster le fond. L'étanchéité entre le fond et le jable est assurée avec de la pâte de farine (figure 8).

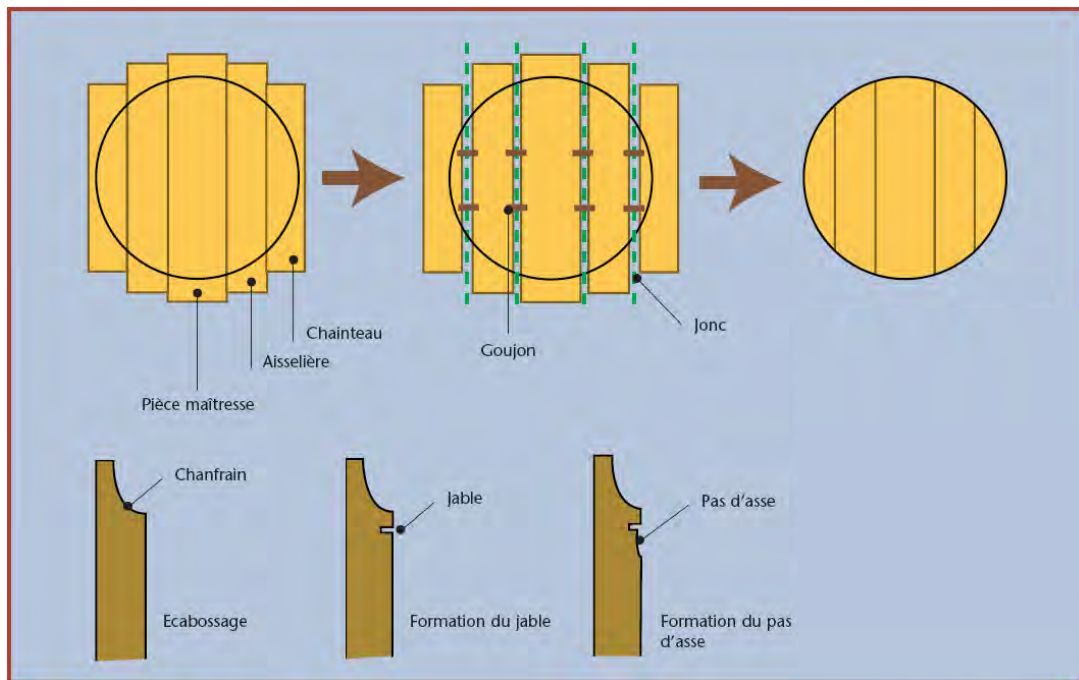


Figure 8 : pièces constitutives des fonds de la barrique ([35]).

Les fonds peuvent alors être posés et fermement maintenus à l'aide des cercles. La barrique est alors complète (figure 9) mais doit être soumise au test d'étanchéité pour assurer son aptitude à recevoir du vin.

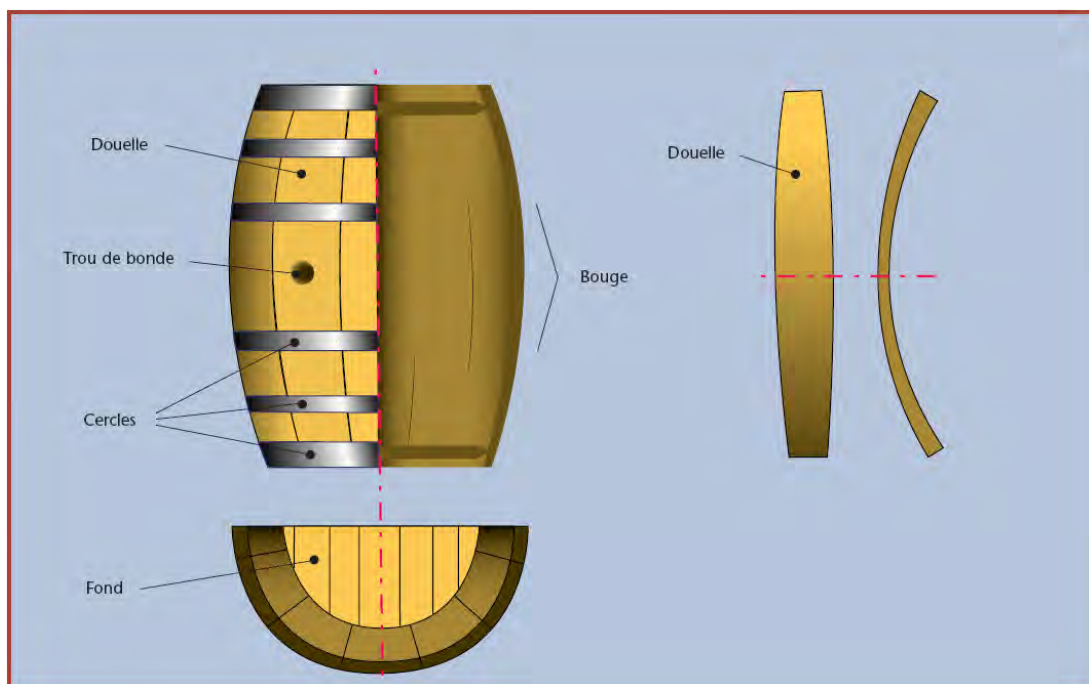


Figure 9 : pièces constitutives de la barrique ([35]).

III.5. Test d'étanchéité et finition de la barrique

L'étanchéité de la barrique (échaudage) est testée en y introduisant 10L d'eau à 60°C. Une pression de 250mbar est appliquée à l'intérieur et la barrique est agitée pour mouiller toute la surface interne. Les éventuelles fuites sont alors détectées visuellement. La finition de

la barrique est réalisée en ponçant sa surface externe et quelques éléments visuels peuvent être ajoutés après l'étape d'échaudage. Un deuxième test d'étanchéité identique au premier est alors réalisé avec de l'eau froide.

Les processus mis en jeu dans l'élevage du vin sont nombreux, complexes et suscitent une recherche abondante. Les paragraphes qui suivent résument les principales connaissances disponibles sur le vieillissement du vin et sur l'élevage en barrique.

IV. Evolution du vin au cours du vieillissement

L'effet du temps sur les vins rouges se traduit par la modification et la stabilisation de la couleur, et par la diminution de l'astringence. Les principales réactions chimiques impliquées sont résumées sur la figure 10.

Les principaux phénomènes observés sont les suivants :

- la concentration des anthocyanes libres diminue du fait de la condensation.
- les concentrations des tanins combinés restent constantes.
- la couleur s'intensifie du fait de la formation de pigments polymères puis se stabilise ; les anthocyanes réagissent avec les flavanols comme la catéchine, pour donner des complexes incolores qui se transforment en pigments rouges par oxydation.
- les carbocations formés à partir des procyanidines en milieu acide réagissent sur des anthocyanes incolores pour donner des molécules incolores qui deviennent rouges par déshydratation.
- l'oxydation rapide et brutale agit sur les anthocyanes quand elles ne sont pas protégées par une quantité suffisante de tanins.
- l'éthanal réagit sur le dioxyde de soufre et assure des pontages entre les tanins et les anthocyanes pour donner des composés orangés.
- le furfural et l'hydroxyméthylfurfural se condensent avec la catéchine, la malvidine et la cyanidine.
- l'acide tartrique se transforme par oxydation en acide glyoxylique qui se condense avec les flavanols.
- la diminution de l'astringence est corrélée d'une part à l'apparition de polymères homogènes entre les carbocations des procyanidines et des tanins avec les flavanols (lorsque les molécules sont volumineuses, des phénomènes de précipitation ont lieu), d'autre part à la formation de polymères qualifiés d'hétérogènes dans lesquels l'éthanal relie les tanins aux anthocyanes.

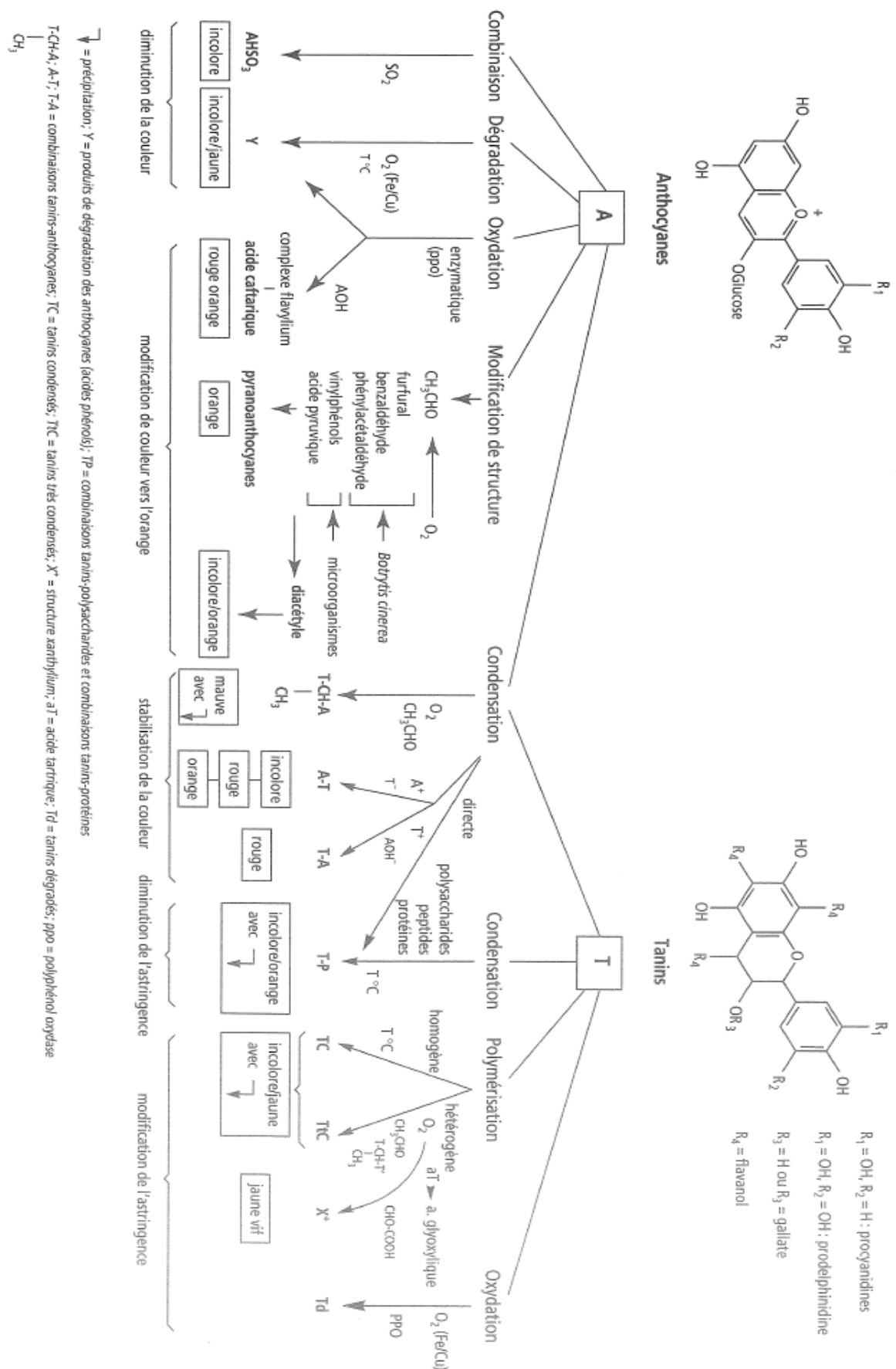


Figure 10 : évolution des composés phénoliques au cours du vieillissement du vin rouge. Influence de ces réactions sur les caractères organoleptiques et sur la couleur ([31]).

Les mécanismes réactionnels proposés se sont progressivement affinés au cours du temps. Souvent très compliqués, les phénomènes à la base du vieillissement du vin sont des processus d'oxydation et peuvent être résumés avec les principaux mécanismes présentés ci-après.

Les orthodiphénols sont oxydés par le dioxygène, avec apparition d'un intermédiaire semi-quinonique, qui s'oxyde en quinone ou conduit à un dimère. Ce dernier peut, à son tour, réagir avec l'orthodiphénol pour donner, comme le montre la figure 11, des polymères qui sont des pigments bruns :

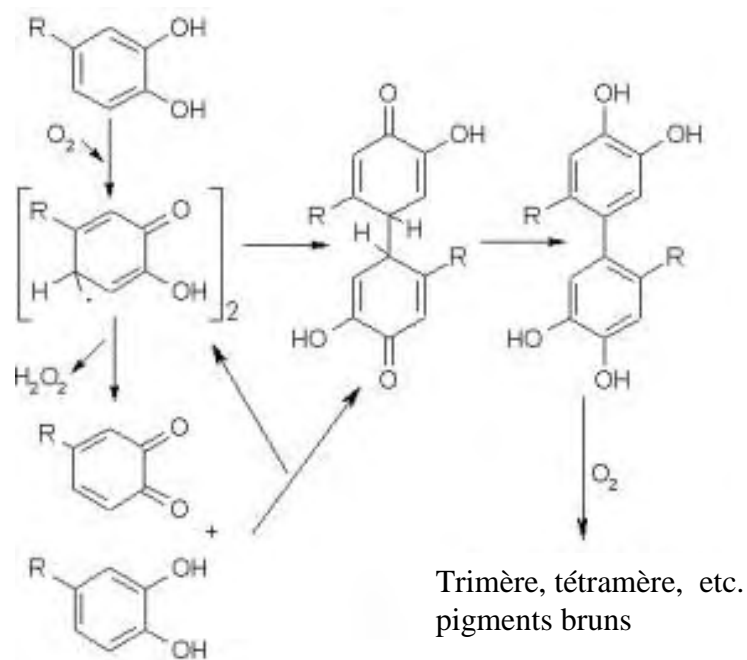


Figure 11 : régénération des oligomères : polymérisation entre deux semi-quinones ou entre une quinone et un phénol ([32]).

Les orthodiphénols sont oxydés par le dioxygène pour former des quinones et du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier réagit à son tour sur l'éthanol pour donner de l'éthanal ou sur l'acide tartrique pour donner de l'acide glyoxylique. Ces réactions présentées dans la figure 12 sont très sensibles à la présence d'ions ferriques, d'ions ferreux et d'ions cuivriques, qui jouent le rôle de catalyseurs.

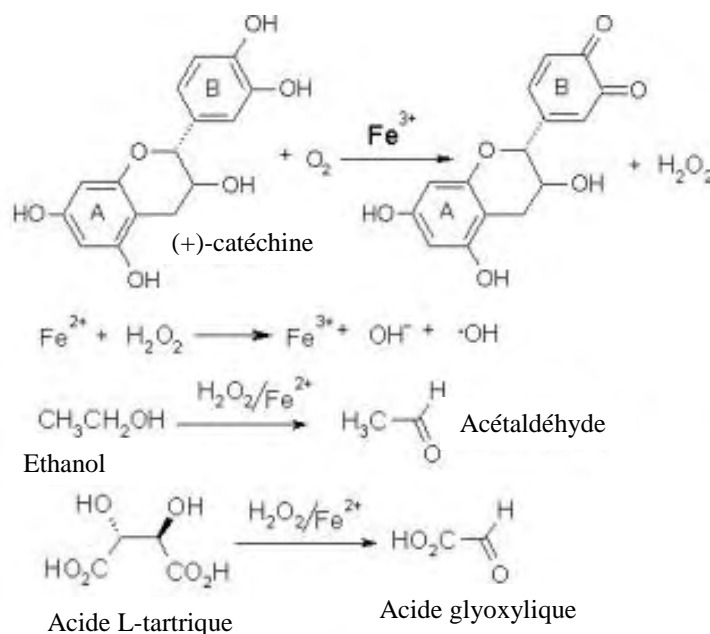
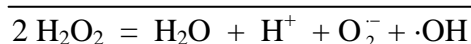
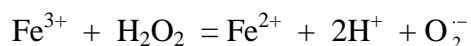
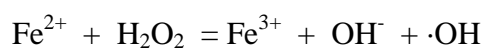


Figure 12 : oxydation de la catéchine, de l'éthanol et de l'acide L-tartrique dans le vin ([33]).

Cet effet catalytique peut s'expliquer par les mécanismes réactionnels classiquement rencontrés en biologie, dans les phénomènes de vieillissement cellulaire sous les effets du dioxygène et des composés intermédiaires formés lors de sa réduction : anion superoxyde, peroxyde d'hydrogène et radical hydroxyle.

Réaction A : réaction de Fenton



Réaction B : réaction de Haber-Weiss

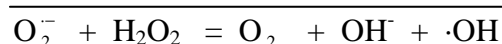
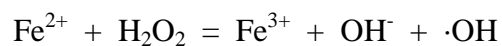
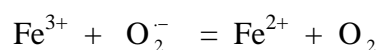


Figure 13: réactions de Fenton et d'Haber-Weiss.

Le radical hydroxyle est l'espèce qui possède le pouvoir oxydant le plus élevé de la chimie du dioxygène ; il est capable d'oxyder pratiquement toutes les molécules présentes à l'intérieur du vin, mais sa durée de vie très brève (de l'ordre de 10^{-6} s) fait que dans la pratique il ne réagit que sur les molécules en grande concentration (éthanol, glycérol, acide tartrique).

L'éthanal et l'acide glyoxylique apparaissent comme des intermédiaires clés dans les réactions de condensation entre les tanins et les anthocyanes, pour donner différentes espèces incolores qui se colorent par oxydation (figure 14).

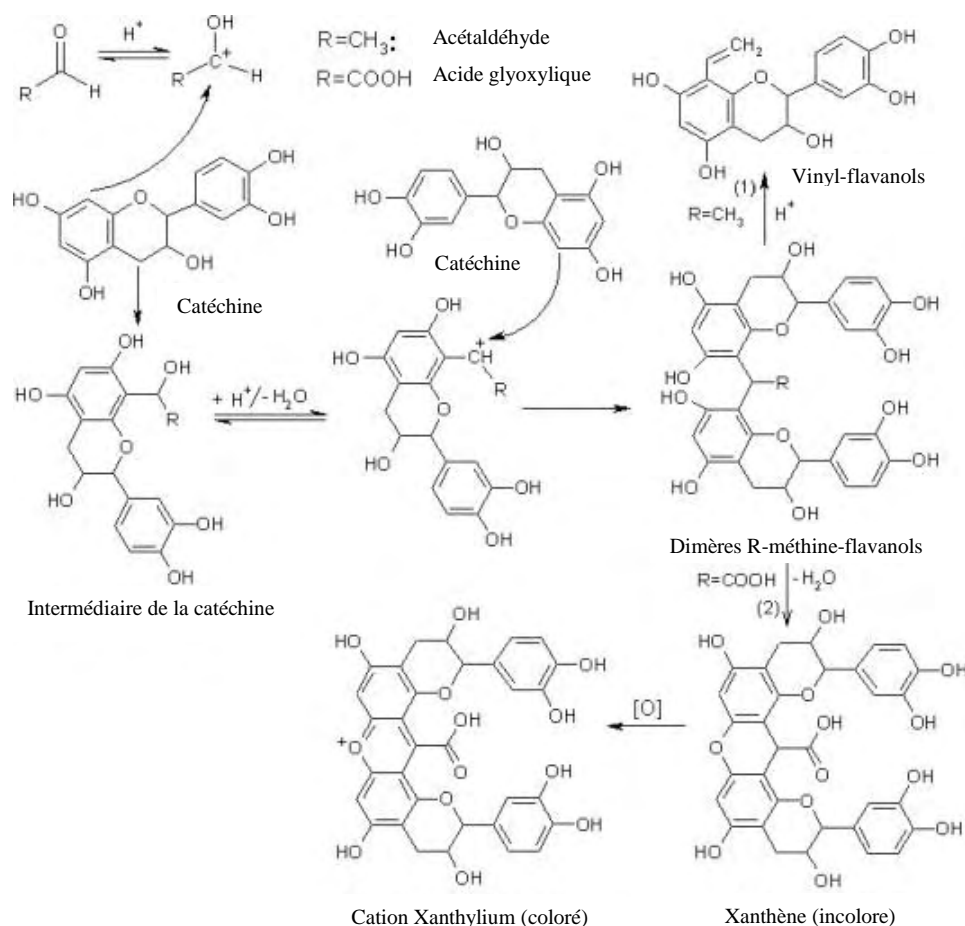


Figure 14 : mécanismes de polymérisation des flavanols à partir d'intermédiaires de la catéchine et de l'acide glyoxylique ([34]).

Les ions cuivriques, ferreux et ferriques apparaissent essentiels dans les processus d'activation du dioxygène, pour donner ses intermédiaires radicalaires. L'affinité de ces ions pour diverses molécules du vin (molécules portant des groupements catéchol, galloyle et 3-hydroxyl-4-carbonyl comme l'acide chlorogénique, l'acide caféique, l'acide protocatéchuïque) conduit à la formation de complexes stables qui modifient les propriétés d'oxydo-réduction et donc les activités catalytiques.

Comme dans le cas précédent, l'élevage se traduit par une stabilisation de la couleur et l'assouplissement des tanins. En outre, on observe une augmentation de la limpidité liée aux phénomènes d'adsorption des molécules sur le bois, le développement d'arômes spécifiques et en général, une augmentation de la complexité aromatique due aux composés présents dans le bois.

Les processus responsables de ces observations peuvent être résumés de la façon suivante :

- les tanins libérés par le bois se combinent aux anthocyanes et stabilisent la couleur. Notons au passage que le dioxygène a la possibilité d'oxyder les ellagitanins.

- les composés non volatils du bois qui se dissolvent dans le vin proviennent des lignines riches en motifs gaïacyles et syringyles, des lignanes, des triptènes, des acides phénols comme l'acide gallique et des polysaccharides.
- les composés volatils du bois se dissolvent également dans le vin et les principales molécules présentes sont indiquées sur la figure 15 :

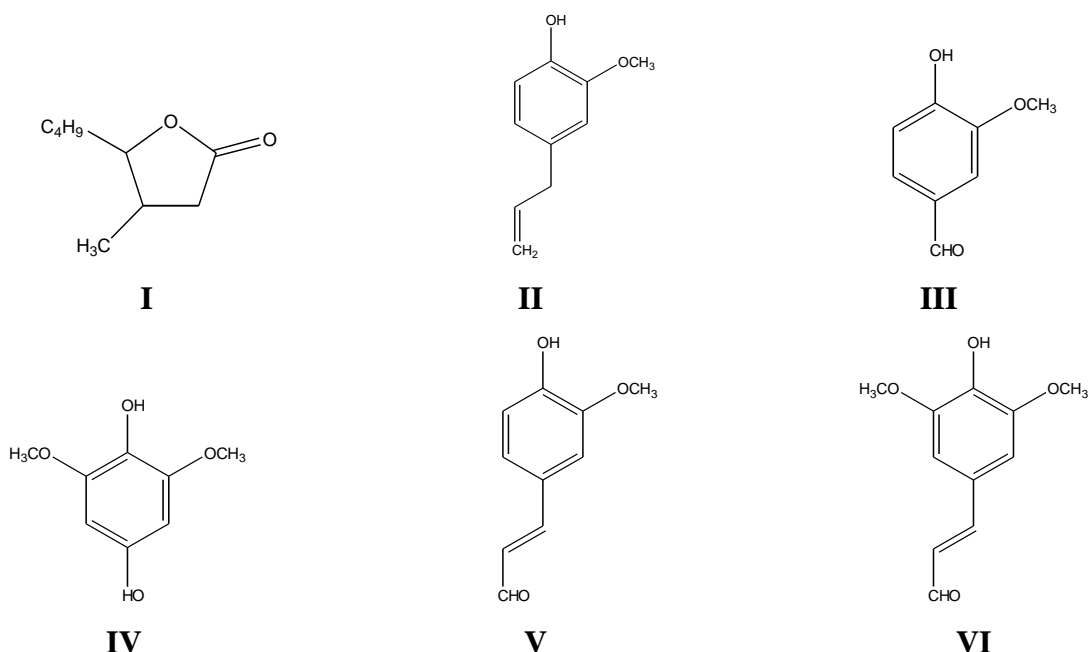


Figure 15 : structure des principaux composés volatils identifiés dans des extraits de bois de chêne bruts : I whisky lactone ; II eugénol ; III vanilline ; IV syringaldéhyde ; V coniféraldéhyde ; VI sinapaldéhyde ([13]).

Ces processus dépendent de la nature du chêne, des conditions climatiques qui conditionnent sa croissance, des modalités de séchage et des caractéristiques thermiques choisies pour l'élaboration de la barrique.

Le tableau 8 indique les composés présents dans le vin et dont la concentration a été modifiée directement ou indirectement par le simple fait que le vin ait été élevé en barrique :

Composés extractibles du bois
Furfural, 5-méthylfurfural, 5 hydroxyméthylfurfural, Z-whiskylactone, E-whiskylactone, eugénol, 4-propylgâïacol, 2,6-diméthoxyphénol, 4-allyl2,6-diméthoxyphénol, m-crésol, o-crésol, syringaldéhyde, γ -octalactone, maltol, γ -nonalactone, γ -décalactone, gâïacol, δ -décalactone, acide acétique, castalagine, vescalagine.
Composés extractibles de la surface du bois
Acides butyrique, hexanoïque, octanoïque et isovalérique. méthionol, β -phényléthanol, γ -butyrolactone
Composés présents dans le bois et transformés au contact du vin
β -damascénone, β -ionone, éthyl vanillate, méthyl vanillate, acétovanillone, furanéol, vanilline
Composés formés dans le vin au cours de son élevage dans des processus indépendants du bois
Linalool, homofuranéol
Composés formés par action microbiologique
4-éthylphénol, 4-éthyl-gâïacol, vanilline
Produits de réactions d'oxydation dans la barrique
Sotolon, phénylacétaldéhyde
Produits de réactions disparaissant par oxydation dans la barrique
1-hexanol
Composé disparaissant par condensation avec des composés extraits du bois
Acétaldéhyde
Composés disparaissant par adsorption
Acides butyrique, hexanoïque, octanoïque et isovalérique
Composés liés à l'équilibre acide+alcool/ester
Ethyl-2-méthylbutyrate, isoamyl acétate

Tableau 8 : composés provenant du bois, composés formés ou consommés lors du vieillissement du vin en barriques. ([36]).

Références bibliographiques

1. N. Vivas, *Sur la notion de grain en tonnellerie*. Journal des Sciences et Techniques de la Tonnellerie, 1995, 1, 17-25.
2. P. Jodin, *Le bois matériau d'ingénierie*. Arbolor Nancy, 1994, 433p.
3. W.G. Hopkins, *Physiologie Végétale*. Edition De Boeck, 2003, 2ème édition, 514p.
4. J.F. Siau, *Flow in wood*. Syracuse University, 1971, 131p.
5. E. A. Wheeler et R. J. Thomas, *Ultrastructural Characteristics of Mature Wood of Southern Red Oak (Quercus Falcata Michx.) and White Oak (Quercus Alba L.)*. Wood and Fiber Science, 1981, 13, 169-181.
6. F. Feuillat, R. Keller, et F. Hubert, *"Grain" et qualité du chêne de tonnellerie (Quercus robur L., Quercus petraea Liebl.): mythe ou réalité? (première partie)*. Revue des Oenologues, 1998, 87, 11-15.
7. E. Sjöström, *Wood chemistry, Fundamentals and applications*. Academic Press, San Diego, 1993, 293p.
8. D. Guitard, et F. El Amri, *La fraction volumique en rayons ligneux comme paramètre explicatif de la variabilité de l'anisotropie élastique du matériau bois*. Actes du 2e Colloque des Sciences et Industries du Bois, 1987.
9. P. Detienne, *Cours illustré d'anatomie des bois*. Centre Technique Forestier Tropical, 1988, 24p.
10. C. Jacquot, Y. Trénard, et D. Diriol, *Atlas d'anatomie des bois des angiospermes*. Centre Technique du Bois, 1973, 72p.
11. R. Bakour, *Influence de l'espèce et de la provenance des deux principaux chênes français (Quercus robur L.; Quercus petraea Liebl.) sur la structure anatomique et les propriétés physiques du bois de merrain*. Thèse Lermab, Nancy, 2003, 247p.
12. M.-C. Trouy-Triboulot et P. Trinoulot, *Matériau bois, Structure et caractéristiques*. Techniques de l'Ingénieur, 2001, C-925, 23p.
13. P. Chatonnet, *Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition chimique et la qualité des vins élevés en fûts de chêne*. Thèse, Université Bordeaux II, 1995, 252p.
14. G. Snackers, G. Nepveu, E. Guilley et R. Cantagrel, *Variabilités géographique, sylvicole et individuelle de la teneur en extractibles de chênes sessiles français (Quercus petraea Liebl.) : polyphénols, octalactones et phénols volatils*. Annals of Forest Science, 2000, 57, 251-260.
15. A. Prida et J.-L. Puech, *Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in american, french, and east european oak woods*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54, 8115-8126.
16. M.-F. Nonier, N. Vivas, N. Vivas de Gaulejac et E. Fouquet, *Origin of brown discoloration in the staves of oak used in cooperage - Characterization of two new lignans in oak wood barrels*. Comptes Rendus Chimie, 2009, 12, 291-296.
17. G. Dad, A. Corbani, P. Manitto, G. Speranza et L. Lunazzi, *Lignan glycosides from the heartwood of european oak Quercus petraea*. Journal of Natural Products, 1989, 52, 1327-1330.
18. A.F.F.S.A., *Etat des connaissances relatives aux traitements des matériaux en bois au contact du vin et des boissons alcoolisées*. 2006.
19. G. Masson, M. Moutounet, et J.L. Puech, *Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree*. American Journal of Enology and Viticulture, 1995, 46, 262-268.

20. G. Masson, J.-L. Puech et M. Moutounet, *Localization of the ellagitannins in the tissues of Quercus robur and Quercus petraea woods*. Phytochemistry, 1994, 37, 1245-1249.
21. N. Vivas, M.-F. Nonier, I. Pianet, N. Vivas de Gaulejac et E. Fouquet, *Proanthocyanidins from Quercus petraea and Q. robur heartwood: quantification and structures*. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9, 120-126.
22. G.G. Gross, *From lignins to tannins: forty years of enzyme studies on the biosynthesis of phenolic compounds*. Phytochemistry, 2008, 69, 3018-3031.
23. A. Prida, A. Ducouso, R.J. Petit, G. Nepveu et J.-L. Puech, *Variation in wood volatile compounds in a mixed oak stand : strong species and spatial differentiation in whisky-lactone content*. Annals of Forest Science, 2007, 64, 313-320.
24. G. Masson, R. Baumes, J.-L. Puech et A. Razungles, *Demonstration of the Presence of Carotenoids in Wood: Quantitative Study of Cooperage Oak*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45, 1649-1652.
25. C. Roulland, G. Snakkers, et R. Cantagrel, *Approche expérimentale du rôle des micro-organismes dans le processus de maturation des bois de tonnellerie*. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1999, 33, 67-78.
26. K. Fackler, C. Grading, M. Schmutzer, C. Tavzes, I. Burger, M. Schwanninger, B. Hinterstoisser, T. Watanabe et K. Messner, *Biotechnological wood modification with selective white-rot fungi and its molecular mechanisms*. Food Technology and Biotechnology, 2007, 45, 269-276.
27. J. Pérez, J. Munoz-Dorado, T. de la Rubia, J. Martinez, *Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview*. International Microbiology, 2002, 5, 53-63.
28. A.T. Martínez, M. Speranza, F.J. Ruiz-Dueñas, P. Ferreira, S. Camarero, F. Guillén, M.J. Martínez, A. Gutiérrez et J.C. del Río, *Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin*. International Microbiology, 2005, 8, 195-204.
29. Maheshwari, R., G. Bharadwaj, et M.K. Bhat, *Thermophilic fungi: their physiology and enzymes*. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2000, 64, 461-488.
30. R.S. Jackson, *Wine Science: principles and applications*. Academic Press, 2008. 3ème édition, 776p.
31. P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean et D. Dubourdieu, *Traité d'oenologie. Chimie du vin, stabilisation et traitements*. Dunod, 2004, 2, 566p.
32. V.L. Singleton, *Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical Implications*. American Society for Enology and Viticulture, 1987, 38, 69-77.
33. J.C. Danilewicz, *Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: central role of iron and copper*. American Journal of Enology and Viticulture, 2003, 54, 73-85.
34. H. Fulcrand, M. Dueñas, E. Salas et V. Cheynier, *Phenolic reactions during winemaking and aging*. American Journal of Enology and Viticulture, 2006, 57, 289-297.
35. N. Vivas, *Manuel de tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaie*. Edition Féret Bordeaux, 2002, 207p.
36. I. Jarauta, J. Cacho, et V. Ferreira, *Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: an analytical study*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53, 4166-4177.

- Chapitre II -

Rappels de physico-chimie.

Comme indiqué précédemment et d'un point de vue physico-chimique, le bois utilisé pour la fabrication des barriques peut être considéré comme un matériau poreux, siège de phénomènes de transfert de matière pendant son séchage et lors de son emploi dans l'élevage des vins. Sa surface solide, lors d'un contact avec un liquide, se recouvre d'espèces adsorbées et ses propriétés sont grandement dépendantes de phénomènes de capillarité. Le bois peut aussi être considéré comme un réservoir de molécules en provenance du bois lui-même ou produites par des réactions chimiques ou biochimiques lors du séchage et des opérations de transfert thermique rencontrées dans l'élaboration de la barrique.

Ce chapitre a pour but de rappeler les principes physico-chimiques relatifs aux différents phénomènes, de définir le vocabulaire et les grandeurs nécessaires à la quantification des divers processus. Il se termine par un rapide survol des théories et méthodes de l'électrochimie, car il se trouve que quelques molécules présentes dans le bois ont des propriétés électrochimiques reconnues ou supposées.

Dans la suite, seuls les phénomènes de transfert de matière unidirectionnels sont considérés et la plupart du temps le bois de chêne est pris comme exemple.

I. Bases théoriques

I.1. Hygroscopie du bois et porosité

La masse volumique spécifique ρ_c est un critère très important de la caractérisation physique du bois, liée à ses propriétés mécaniques. C'est la masse volumique spécifique de la matière ligneuse, encore appelée masse volumique des parois cellulaires, pratiquement indépendante de l'essence considérée. Elle est égale à $1,55 \text{ g/cm}^3$.

Par contre la masse volumique du bois dépend très fortement de l'essence, de la teneur en eau et des conditions de croissance de l'arbre. La masse volumique apparente à sec ρ_0 correspond à un bois qui a subi une dessiccation complète à la température de 103°C : $\rho_0 = m_0 / V_0$ (**équation I.1-1**), avec m_0 la masse du bois à l'état anhydre et V_0 son volume dans le même état.

La masse volumique à l'état humide ρ_w pour un bois qui possède une teneur en eau w , est le rapport $\rho_w = m_w / V_w$, V_w est le volume de bois à l'état humide.

La variation de la densité d'un bois est liée à la porosité, représente le volume des pores et est définie, en général, en pourcentage par la relation : $V_p = 100 \left(\frac{\rho_0}{\rho_c} - 1 \right)$.

La masse volumique dépend de la vitesse de croissance de l'arbre, elle est donc corrélée à la largeur d'un cerne annuel qui définit en tonnellerie la notion de grain.

La teneur en eau du bois w , appelée quelquefois taux hygrosopique ou taux d'humidité, est définie par la relation suivante : $w = \frac{m_w - m_0}{m_0}$. Ses fluctuations entraînent des variations dimensionnelles, gonflement ou retrait suivant le sens de la variation du volume. Son augmentation en partant d'un état anhydre se fait dans un premier temps par absorption de liquide dans la matière ligneuse, et ce n'est qu'après avoir atteint le point de saturation des fibres que l'eau s'accumule dans les pores du bois.

En résumé, dans l'état anhydre n'existe dans le bois que l'eau de constitution. Pour des teneurs comprises entre 0 et 30%, l'eau est liée au bois par l'intermédiaire de liaisons sur les groupements hydroxyles disponibles sur la cellulose et la lignine. L'énergie nécessaire pour enlever cette eau est dite énergie de séchage. Lorsque w est égal à environ 30%, toutes les fibres sont saturées en eau. Au-delà de cette valeur, l'eau libre remplit les pores, en équilibre avec de l'eau à la pression de vapeur saturante, et peut conduire à la saturation totale du bois.

Les variations hygrosopiques du bois sont responsables de ses modifications dimensionnelles et de ses déformations. Au-delà du point de saturation des fibres il n'y a plus de changement de volume ; par contre avant ce point la variation de volume est inversement proportionnelle à la porosité. Le gonflement et le retrait varient selon l'orientation des cernes et des fibres et il est habituel de donner 3 coefficients de gonflement ou de retrait. Pour le chêne, la masse volumique apparente à sec ρ_0 est comprise entre 0,60 et 0,77 g/cm³, et les coefficients de gonflement ou de retrait sont de l'ordre de 0,32 pour le coefficient tangentiel, 0,17 pour le radial et négligeable pour le longitudinal.

I.2. Diffusion [1-3]

La diffusion est le phénomène spontané de transport de matière qui a lieu sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique appliqué à un système. Dans le cas de systèmes dilués le gradient de potentiel chimique peut être confondu avec le gradient de concentration. Le déplacement des espèces sous l'effet de ce gradient est comptabilisé par la première loi de Fick, empirique, qui donne la densité de flux j en fonction du gradient de concentration et du coefficient de diffusion D :

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Dans le cas général, la concentration de l'espèce diffusante varie avec la coordonnée d'espace x mais aussi avec le temps. Le bilan matière effectué entre 2 plans parallèles de surface unité, situés à la distance dx , conduit à la deuxième équation de Fick :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Cette équation différentielle du deuxième ordre aux dérivées partielles est souvent résolue grâce à la transformation de Laplace, si la concentration initiale et deux conditions aux limites sont connues. L'une des situations les plus simples de la physico-chimie est résumée sur la figure 1. Elle se rencontre notamment en électrochimie lors d'une électrolyse à potentiel imposé ou dans la technique de chronoampérométrie à potentiel constant et en catalyse hétérogène quand les réactions de surface sont rapides.

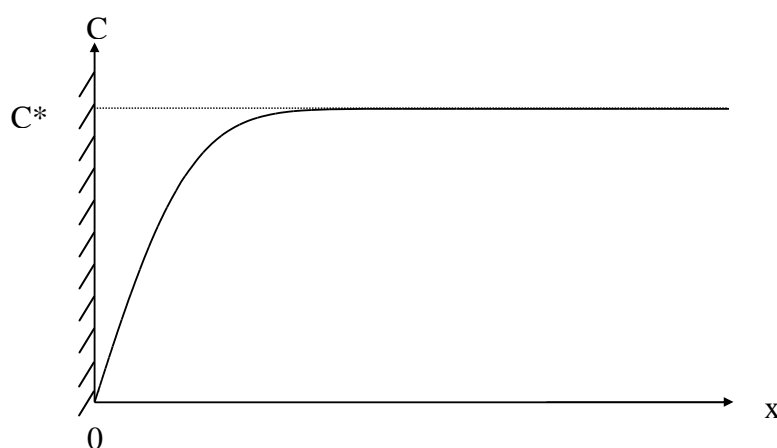


Figure 1 : électrode avec une réaction électrochimique infiniment rapide devant la diffusion.

La condition initiale est $C(x, 0) = C^*$, C^* est une constante. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle semi-infinie, $C(\infty, t) = C^*$ et si la concentration interfaciale est égale à $C(0, t) = 0$, le profil de concentration est de la forme :

$$C = C^* \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Equation (I.2-1)}$$

Cette équation permet de calculer le profil de concentration pour différents temps.

La vitesse interfaciale R , ou densité de flux à l'interface :

$$R' = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$\text{est de la forme } R' = C^* \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad \text{Equation (I.2-2)}$$

La quantité de matière transférée par unité de surface Q' depuis l'interface entre l'instant initial et le temps t :

$$Q' = \int_0^t R' dt$$

$$\text{est égale à } Q' = 2C^* \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Equation (I.2-3)}$$

Le cas où les conditions initiales et aux limites sont $C(x,0)=C_0$; $C(0,t)=C^*$ et $C(\infty,t)=C_0$, correspond au schéma de la figure 2. Ces situations sont couramment rencontrées dans la dissolution d'un gaz ou d'un solide peu soluble dans des liquides. Les équations précédentes deviennent :

$$R' = (C^* - C^0) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} + C^0 \quad \text{et} \quad Q' = 2(C^* - C^0) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} + C^0 x$$

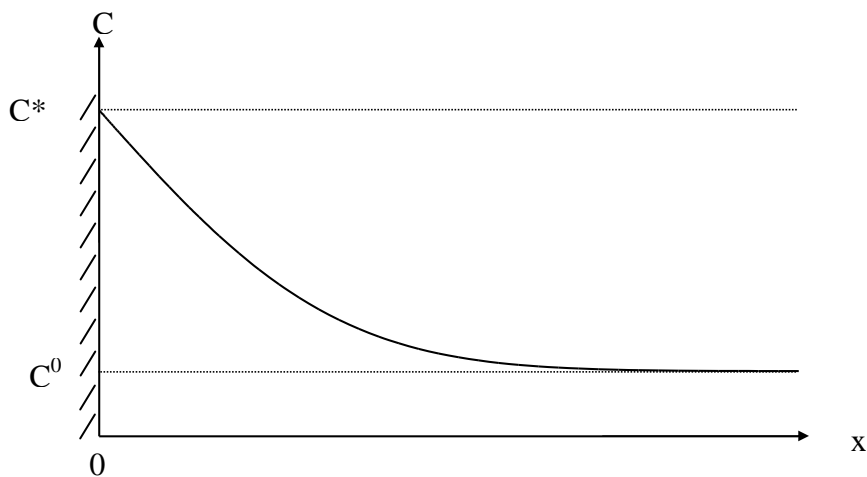


Figure 2 : dissolution d'un gaz à une concentration C^* dans un liquide dont la concentration initiale du gaz est C^0 .

Le phénomène de diffusion intervient pendant :

- le séchage du bois, pour le transport de l'eau libre, de l'eau liée ou de la vapeur d'eau.
- la biodégradation du bois, pour le transport des catalyseurs.
- l'élevage du vin, pour le transport de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'éthanol de l'intérieur vers l'extérieur de la barrique, de l'eau et de l'air vers l'intérieur de la barrique et pour le transport des molécules du bois vers la phase liquide.

Dans le traitement du phénomène de diffusion à partir de la loi de Fick, le coefficient de diffusion joue un rôle fondamental. Cette grandeur dépend de l'état physique de l'espèce diffusante et du milieu dans lequel elle diffuse, de la masse et de la forme des particules, de la température. Il existe une dizaine de méthodes expérimentales, notamment électrochimiques,

de détermination du coefficient de diffusion. Cette grandeur peut également être estimée à partir de relations empiriques ou semi-empiriques à partir de la viscosité des milieux et de la forme des molécules ([1]).

La solution de la deuxième équation de Fick peut, dans certains cas, se heurter à des difficultés mathématiques importantes. Il est alors courant, dans le domaine de l'ingénierie, d'analyser la diffusion à partir de coefficients de transfert de matière. Dans cette approche, la densité de flux transférée est définie par le produit d'un coefficient de transfert de matière k par une différence de concentration $j=k\Delta C$.

Les coefficients de transfert de matière doivent être déduits de l'expérience et sont, pour quelques cas particuliers, disponibles sous la forme de corrélations. Ainsi, dans le cas du transfert de matière au travers d'un solide poreux ou d'une membrane d'épaisseur ℓ , le coefficient de transfert de matière k est égal au rapport entre le coefficient de diffusion et l'épaisseur de la membrane : $k=D/\ell$ (équation I.2-4).

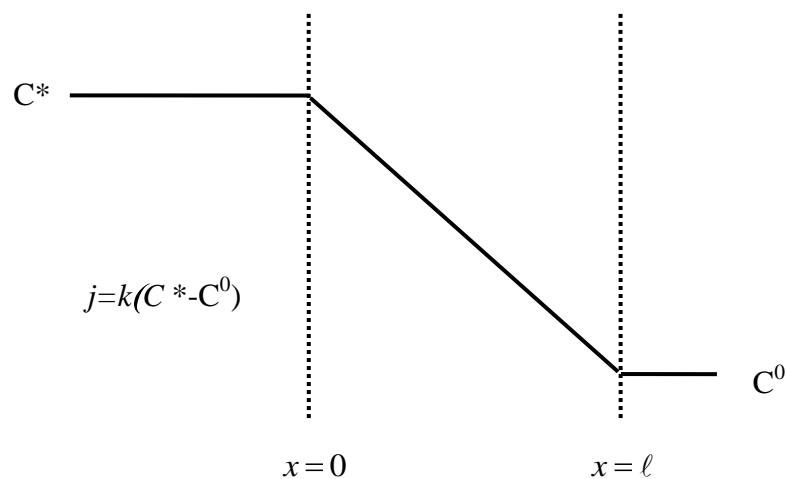


Figure 3 : profil de concentration à l'état stationnaire dans une membrane d'épaisseur ℓ entourée de deux milieux de concentrations constantes et homogènes C^* et C^0 .

Une autre corrélation permettant la détermination expérimentale du coefficient de diffusion, et utilisée dans la partie électrochimique, concerne le disque de diamètre d tournant à la vitesse ω dans une solution de viscosité cinématique ν . Dans ce cas, la loi de corrélation dépend du nombre de Schmidt $Sc = \nu / D$, du nombre de Reynolds $Re = d^2 \omega / \nu$, et est de la forme :

$$\frac{kd}{\delta} = 0,62 \left(\frac{d^2 \omega}{\nu} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3}$$

I.3. Adsorption

L'adsorption regroupe l'ensemble des phénomènes d'interactions qui ont lieu à l'interface entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide.

Dans le cas où les interactions sont fortes, on parle de chimisorption, et le phénomène ne concerne qu'une monocouche adsorbée. Si les interactions sont plus faibles, le terme employé est physisorption et plusieurs couches adsorbées sont impliquées, ce qui est un phénomène semblable à la condensation de liquide à l'interface gaz-solide.

Le phénomène d'adsorption est spontané et se traduit par une création d'ordre à la surface du solide ; il est donc exothermique et quantifiable par une chaleur d'adsorption ΔH . A température donnée, la relation qui existe entre la concentration C d'une espèce en solution et la concentration superficielle Γ de l'espèce adsorbée, est donnée par l'équation de l'isotherme d'adsorption. Le taux de recouvrement θ_i est défini pour un composé i comme le rapport entre Γ et la concentration maximale adsorbée Γ_{max} . Dans le modèle de Langmuir, pour l'adsorption d'une seule espèce du type $A + M = MA$, dans laquelle A est l'espèce en solution, M le solide et MA l'espèce adsorbée, on suppose que l'adsorption se fait suivant une monocouche, que le phénomène d'adsorption est réversible, que tous les sites de surface ont la même énergie ; en outre le calcul est fait pour une réaction en situation de quasi équilibre. Dans ces conditions le taux de recouvrement θ_A est de la forme $\theta_A = b_A C_A / (1 + b_A C_A)$ avec b_A le coefficient d'adsorption de A et C_A la concentration de A . L'application de ce modèle à l'adsorption de 2 espèces A et B conduit à $\theta_A = b_A C_A / (1 + b_A C_A + b_B C_B)$ et $\theta_B = b_B C_B / (1 + b_A C_A + b_B C_B)$.

Dans la mesure où les phénomènes d'adsorption sont couplés à la diffusion unidirectionnelle semi-infinie, le calcul de la concentration superficielle se fait par résolution de l'équation de Fick, l'isotherme d'adsorption fournissant la condition à la surface du solide.

Lorsque l'adsorbat est présent en solution en faible concentration, la vitesse d'adsorption est grande devant la vitesse de diffusion des composés en solution. L'isotherme d'adsorption est linéaire : $\Gamma = \Gamma_{max} / a \cdot C$, où a est une constante caractéristique de l'isotherme.

La résolution de l'équation établie à partir de la deuxième équation de Fick permet de déterminer la concentration surfacique lorsque la concentration en solution varie au cours du temps :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_e} = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{k'^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{Dt}{k'^2}}\right) \quad \text{Equation (I.3-1)}$$

k' est une constante et le rapport Γ/Γ_e est indépendant de la concentration du composé adsorbable en solution.

I.4. Capillarité et mouillabilité [4, 5]

A une interface liquide-gaz les forces intermoléculaires sont beaucoup plus intenses à l'intérieur du liquide que dans la phase gazeuse. La résultante macroscopique de ces interactions intermoléculaires est une force capillaire élémentaire dF_c qui s'exerce sur un élément de longueur dx . Cette force, dans le plan tangent à la lame de liquide, est normale à l'élément de longueur dx et dirigée vers l'intérieur du liquide. Elle s'oppose à l'accroissement de la surface du liquide en contact avec la phase gazeuse.

Par définition $dF_c = \gamma dx$; γ est appelée la tension superficielle ou tension interfaciale. Lorsque l'objet d'étude est l'interface entre une surface solide ou liquide et un gaz, on parle de tension superficielle. Dès lors qu'une interface solide-solide, liquide-liquide ou solide-liquide est considérée, la tension est qualifiée d'interfaciale.

L'énergie de surface est l'énergie potentielle mécanique de surface définie par :

$dE_p = \gamma dS$ où S est la surface.

Dans un système où seule est prise en compte l'action de la tension superficielle, cette dernière tend à minimiser la surface du liquide avec le fluide qui l'entoure, d'où la forme sphérique des gouttes. On observe des déformations des gouttes lorsque se manifestent d'autres contraintes comme la pesanteur.

Dans le cas d'une interface sphérique soumise à l'unique action de la tension superficielle, il existe une différence de pression ΔP entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte, de rayon r_g donnée par la loi de Laplace : $\Delta P = 2\gamma/r_g$.

A l'interface entre un solide, un liquide et un gaz, le niveau de liquide au point de contact n'est pas horizontal. On appelle θ l'angle de raccordement du liquide avec la paroi solide dont la valeur dépend des forces de tensions superficielles dues aux 3 interfaces (figure 1). On distingue en général deux cas :

- celui de la mouillabilité où θ est compris entre 0 et 90°. Le liquide mouille le solide et il s'en suit l'étalement de la goutte du liquide sur le solide ou l'ascension capillaire.

- celui de la non mouillabilité où θ est compris entre 90 et 180°. Le liquide ne mouille pas le solide. La conséquence est un non étalement de la goutte ou une dépression capillaire.

Deux cas extrêmes subsistent : le mouillage est total lorsque $\theta=0^\circ$ et le mouillage est nul lorsque $\theta=180^\circ$.

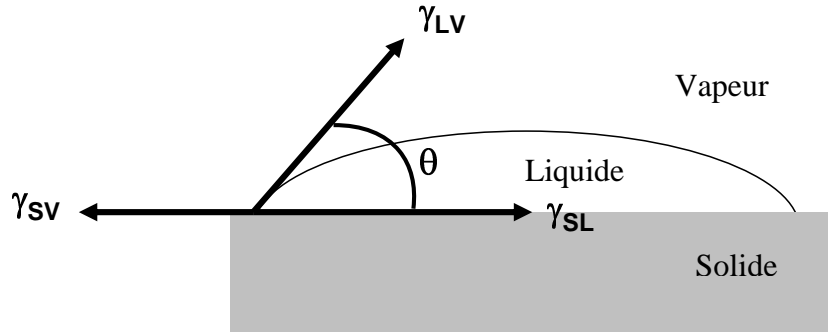


Figure 4 : forces de tensions superficielles au point de triple contact d'une goutte sur une surface solide.

a. Mouillabilité : théorie de van Oss

La loi de Young (1805) repose sur le bilan des forces à l'équilibre et décrit le comportement d'une goutte de volume faible déposée sur un solide (figure 4) :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Cette équation fait intervenir l'angle de contact θ , la tension superficielle du liquide γ_{LV} , du solide γ_{SV} et la tension interfaciale entre le solide et le liquide γ_{SL} .

D'autres postulats sont ensuite venus alimenter l'équation de Young pour préciser les types d'interactions ayant lieu entre les deux phases en présence (solide-liquide, solide gaz ou liquide-gaz). Dupré (1869) a ainsi exprimé le travail d'adhésion entre un solide et un liquide $\Delta G_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV}$.

En 1960, Girifalco et Good ([6]) établissent une règle combinatoire et définissent γ_{SL} en considérant les forces intermoléculaires (forces de van der Waals) principalement responsables de la tension superficielle entre un liquide et un solide : $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}}$.

Pour toutes les interactions de Lifshitz-van der Waals (**LW**), c'est-à-dire les interactions entre deux composés apolaires 1 et 2, une règle combinatoire simple est établie ([6]). Elle permet de relier l'enthalpie libre à la tension superficielle avec $\Delta G = -2\gamma$ ou $\gamma_{12}^{LW} = (\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}})^2$.

La dernière expression peut être également écrite sous la forme $\gamma_{12}^{LW} = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}}$.

Van Oss ([5]) propose d'inclure dans le concept de tension superficielle la part due aux interactions polaires aussi appelées acides et bases de Lewis. Une base de Lewis est une espèce possédant un doublet électronique non liant, capable de créer une liaison covalente

avec un acide de Lewis qui possède une lacune électronique. Ce concept est une extension de la notion d'acidité de Brönsted.

En s'appuyant sur les travaux de Fowkes (1963), van Oss suppose que les composantes dispersives (**LW**) et polaires (**AB**) sont additives : $\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$.

La notion de composante polaire implique une asymétrie entre les composantes acide γ^+ et basique γ^- en raison de leurs propriétés respectivement accepteuse et donneuse d'électrons. La composante polaire de la tension interfaciale entre deux composés 1 et 2 s'exprime selon $\gamma_{12}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_2^+})(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_2^-})$.

En reprenant donc les différentes hypothèses depuis l'équation de Young, van Oss établit l'équation reliant l'angle de contact θ avec les différentes composantes de la tension superficielle ou interfaciale :

$$(1 + \cos\theta)\gamma_{LV} = 2(\sqrt{\gamma_{SV}^{LW}\gamma_{LV}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{SV}^+\gamma_{LV}^-} + \sqrt{\gamma_{SV}^-\gamma_{LV}^+}) \quad \text{Equation (I.4.a-1)}$$

En connaissant la tension superficielle totale γ_{LV} ainsi que les composantes γ_{LV}^{LW} , γ_{LV}^- et γ_{LV}^+ de trois liquides différents, il est possible de déterminer les trois composantes γ_{SV}^{LW} , γ_{SV}^+ et γ_{SV}^- . L'équation suivante permet alors de déduire la tension superficielle totale du solide : $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{LW} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^+\gamma_{SV}^-}$.

b. Imprégnation dans un capillaire

Dans le cas où le liquide mouille un solide, la hauteur atteinte à l'équilibre dans un capillaire à l'intérieur du solide est donnée par la loi de Jurin (figure 5) :

$$h = \frac{2\gamma_{SL} \cos\theta}{r_0 \rho g}$$

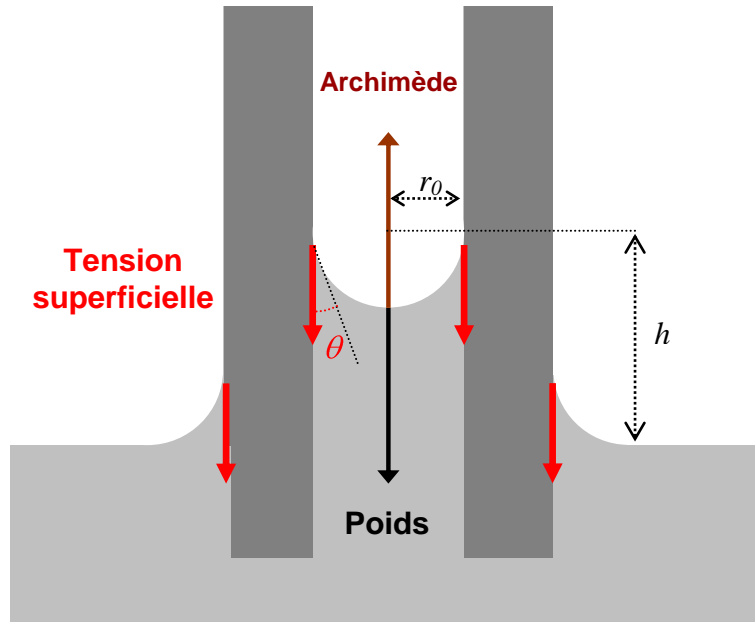


Figure 5 : pénétration d'un liquide dans un capillaire à l'équilibre

La hauteur maximale du liquide atteinte à l'équilibre est donc plus importante pour un capillaire de rayon plus faible.

La loi de Lucas-Washburn ([7]) régit l'imprégnation d'un liquide dans un capillaire de rayon suffisamment étroit pour négliger les forces de gravité. Le liquide est soumis à deux forces :

-la force de frottement donnée par la loi de Poiseuille : $F_f = 8\pi\eta h \frac{dh}{dt}$

-la force motrice capillaire : $F_c = 2\pi r_0 \gamma_{LV}$

L'équilibre entre ces deux forces permet d'obtenir, après intégration, la loi de Washburn :

$$h^2 = \frac{\gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} r_0 t \quad \text{Equation (I.4.b-1)}$$

L'imprégnation d'un liquide de tension superficielle γ_{LV} soumis uniquement aux forces capillaires dans un capillaire de rayon r_0 progresse donc d'une hauteur h en fonction de la racine carrée du temps.

En pratique, il est plus simple de suivre la masse de liquide imprégnée au cours du temps à l'aide d'une balance de Wilhelmy. En considérant le volume de liquide imprégné comme un cylindre de rayon r_A et de hauteur h , l'équation de Washburn devient :

$$m^2 = \frac{\pi^2 r_A^5 \rho^2 \gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} t \quad \text{Equation (I.4.b-2)}$$

I.5. Electrochimie [8, 9]

a. Bases de la cinétique électrochimique

L'électrochimie est la discipline de l'étude de l'interface, appelée électrode, entre les conducteurs électroniques et les conducteurs ioniques. La mise en contact des 2 types de conducteurs provoque l'apparition d'une distribution de charges interfaciales, appelée double couche électrochimique, différente de la répartition de charges existant au sein de chacune des 2 phases et assimilable en première approximation à un condensateur. La différence de potentiel entre les plaques du condensateur, appelée potentiel électrique absolu de l'électrode, n'est pas mesurable mais uniquement repérable par rapport à une électrode de référence. On appelle E le potentiel électrique relatif de l'électrode, défini par rapport à une électrode de référence donnée.

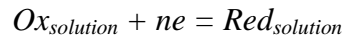
Une chaîne électrochimique est le système constitué par 2 électrodes séparées par une ou plusieurs solutions électrolytiques. Si la chaîne est à l'équilibre, elle n'est pas traversée par un courant et l'expérience permet d'atteindre le potentiel à courant nul de chacune des 2 électrodes ainsi que leur différence ou force électromotrice.

La chaîne peut être traversée par un courant, parce qu'elle est soit un générateur branché aux bornes d'une résistance d'utilisation, soit un récepteur connecté à une source de tension continue délivrant une tension aux bornes supérieure à la force électromotrice. L'une des 2 électrodes, appelée anode, est le siège de réactions d'oxydation, l'autre, appelée cathode, est le siège de réactions de réduction. Les grandeurs électriques accessibles à l'expérience sont l'intensité de courant due aux réactions électrochimiques, les potentiels de chaque électrode définis par rapport à une électrode de référence et la tension aux bornes de la chaîne. Il est possible de déduire la densité de courant anodique (rapport de l'intensité à la surface de l'anode) comptée positivement et la densité de courant cathodique comptée négativement, ainsi que la surtension de chaque électrode définie comme la différence entre le potentiel de l'électrode et le potentiel à courant nul.

Dans les conditions d'équilibre, les potentiels à courant nul sont donnés par l'application de la loi de Nernst. L'analyse thermodynamique montre qu'une chaîne électrochimique peut être traversée par un courant si le potentiel d'anode est supérieur au potentiel à courant nul ou si le potentiel de cathode est inférieur au potentiel à courant nul. Dans le circuit extérieur, l'intensité est due au passage des électrons entre les électrodes et à l'intérieur de la solution électrolytique l'intensité est due au déplacement des espèces chargées.

L'électrode apparaît donc comme un lieu de jonction entre une conduction ionique et une conduction électronique.

Toute réaction électrochimique peut être schématisée par :



et admet le mécanisme à étapes consécutives suivantes :

$$Ox_{solution} = Ox_{electrode} \quad (1)$$

$$Ox_{electrode} = Ox_{adsorbé} \quad (2)$$

$$Ox_{adsorbé} + e = Red_{adsorbé} \quad (3)$$

$$Red_{adsorbé} = Red_{electrode} \quad (4)$$

$$Red_{electrode} = Red_{solution} \quad (5)$$

Les étapes 1 et 5 sont des étapes de transport de matière qui peuvent intervenir sous les effets de gradients de potentiel électrique (migration), de potentiel chimique (diffusion) et de vitesse du fluide (convection). Les étapes 2 et 4 sont des phénomènes d'adsorption et de désorption des espèces en contact avec la surface de l'électrode, régis par les équations des isothermes d'adsorption ; la réaction 3 est le transfert électronique hétérogène qui a lieu entre les espèces en surface de l'électrode.

Les phénomènes de transport de matière sont couplés entre eux, aux phénomènes d'adsorption et de désorption et au transfert électronique hétérogène. Dans le cas général, la description rigoureuse du processus global est très complexe. Afin de simplifier les phénomènes, il est courant d'introduire deux hypothèses simplificatrices, correspondant à des pratiques expérimentales faciles à mettre en œuvre. L'utilisation d'un électrolyte support, dont les ions en grande concentration devant celle des espèces électroactives ne participent pas au transfert électronique hétérogène, permet, en première approximation, de négliger le phénomène de migration des espèces électroactives chargées.

Suivant les applications envisagées, il est possible de négliger le phénomène de convection par l'emploi d'électrodes fixes et de solutions immobiles ou de coupler volontairement, de façon simple, le phénomène de convection au phénomène de diffusion. Dans le premier cas, les mesures sont réalisées sur des temps courts avant que les phénomènes de convection naturelle (dus aux gradients de température ou de masse volumique) n'aient pris naissance. Dans le second cas, l'agitation est telle que le gradient de concentration n'a lieu que sur une faible épaisseur δ à la surface de l'électrode, uniforme sur toute la surface.

Même dans le cas où on néglige les phénomènes d'adsorption et de désorption, la réaction électrochimique peut être caractérisée par trois régimes cinétiques :

- activation pure lorsque le transfert électronique hétérogène est très lent devant les phénomènes de transport. Il n'existe donc pas de gradient de concentration et la

cinétique électrochimique indique que la vitesse (ou l'intensité) est une fonction exponentielle du potentiel de l'électrode.

- diffusion pure lorsque le transfert électronique hétérogène est très rapide devant les phénomènes de transport.
- le régime mixte activation-diffusion, qui correspond au cas où les vitesses du transfert électronique hétérogène et des phénomènes de transport ont le même ordre de grandeur.

Ces deux derniers régimes conduisent à l'apparition d'intensités constantes indépendantes du potentiel, nommées intensités limites. De façon générale l'intensité mesurée avec une électrode plane est de la forme :

$$I = n F S D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

qui se simplifie dans le cas d'une solution agitée :

$$I = n F S D \frac{C_{\text{solution}} - C_{\text{électrode}}}{\delta}$$

Lorsque la concentration interfaciale tend vers zéro (réaction de transfert électronique hétérogène très rapide), l'intensité tend vers une valeur limite :

$$I_{\text{lim}} = n F S D \frac{C_{\text{solution}}}{\delta}$$

Cette équation est à la base de nombreuses applications analytiques simples ; sa mise en œuvre est facile et la mesure est précise du fait de la loi de proportionnalité directe entre I_{lim} et C_{solution} .

La vitesse de la réaction électrochimique dépend de nombreux paramètres physiques et chimiques, comme la température, la nature des ions ou des molécules électroactifs, le pH et la composition de la solution électrolytique, la géométrie de la cellule et de l'électrode, et les phénomènes de transport de matière. Elle dépend également de la nature du matériau d'électrode, de son état de surface, de la présence d'impuretés adsorbées et éventuellement du type de faces cristallographiques en contact avec la solution.

La vitesse de la réaction de transfert électronique hétérogène est la somme d'une vitesse d'oxydation comptée positivement et d'une vitesse de réduction comptée négativement.

Les vitesses sont le produit d'une constante de vitesse par la concentration interfaciale des espèces réduites ou oxydées.

Dans le cas d'un mécanisme simple, l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à l'unité. Les constantes de vitesse de transfert électronique hétérogène peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$\begin{aligned} & \text{- pour l'oxydation } k_{\text{ox}} = k^{\circ} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^{\circ})\right) \\ & \text{- pour la réduction } k_{\text{red}} = k^{\circ} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} (E - E^{\circ})\right) \end{aligned}$$

où k° est la constante de vitesse intrinsèque du système oxydoréducteur considéré et α et β sont des coefficients de transfert dont la somme est en général égale à l'unité.

A ces vitesses correspondent des densités de courant d'oxydation et de réduction, qui sont exprimées par le nombre d'électrons échangés par unité de surface de l'électrode.

L'intensité du courant a pour expression :

$$I = I^{\circ} \left(C_{\text{RED électrode}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^{\circ})\right) - C_{\text{OX électrode}} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} (E - E^{\circ})\right) \right)$$

I° est l'intensité du courant d'échange : $I^{\circ} = n F S k^{\circ}$

Dans le cas des systèmes rapides la constante de vitesse et par conséquent I° , sont très grandes. Les deux vitesses d'oxydation et de réduction sont du même ordre de grandeur. Chaque potentiel est donné par la loi de Nernst appliquée aux concentrations interfaciales.

Dans le cas du régime de diffusion stationnaire, l'intensité est proportionnelle au gradient de concentration des espèces électroactives. L'équation de la courbe intensité-potentiel est de la forme :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{k_{\text{red}}}{k_{\text{ox}}}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{I - I_{\text{lim ox}}}{I_{\text{lim red}} - I}\right)$$

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est obtenu lorsque l'intensité du courant est égale à la demi-somme des intensités du courant limite de diffusion anodique ou cathodique.

Lorsque l'oxydant est seul en solution, la vague de réduction a pour équation :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{I_{\text{lim ox}} - I}{I}\right) \quad \text{Equation (I.5.a-1)}$$

Lorsque le réducteur est seul en solution, on a une vague d'oxydation d'équation :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{I - I_{\text{lim red}}}{I}\right)$$

Dans le cas des systèmes lents la constante de vitesse et donc I° , sont très faibles. Pour que l'intensité devienne appréciable, il faut que l'une des 2 constantes de vitesse devienne grande, donc E nettement différent de E° . Si le potentiel appliqué est nettement inférieur à E° , on observe une vague de réduction donnée par l'équation :

$$E = E_{1/2} \text{ (cathodique)} + \frac{RT}{\beta nF} \ln \left(\frac{I_{\text{limred}} - I}{I} \right) \quad \text{Equation (I.5.a-2)}$$

Lorsque le potentiel est nettement supérieur à E° , la vague d'oxydation a pour équation :

$$E = E_{1/2} \text{ (anodique)} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{I}{I_{\text{limox}} - I} \right)$$

Contrairement au cas du système rapide, les potentiels de demi-vague anodique et cathodique sont différents, et cela d'autant plus que I° est plus faible.

Il faut remarquer que les potentiels de demi-vague sont indépendants des concentrations.

Dans la mesure où les constantes de vitesse d'oxydation et de réduction ne sont pas trop différentes, on peut établir que :

$$E^\circ = \left(\frac{\beta E_{1/2\text{cathodique}} + \alpha E_{1/2\text{anodique}}}{2} \right)$$

En l'absence de réactions électrochimiques, l'électrode dite idéalement polarisable est représentée par un condensateur dont la capacité est proportionnelle à la surface, en série avec une résistance. La chaîne est modélisable par deux condensateurs en série séparés par la résistance de la solution électrolytique. La chaîne électrochimique peut alors être parcourue par un courant capacitif susceptible de limiter les performances des diverses méthodes analytiques utilisées.

b. Les méthodes utilisées

Il est habituel de distinguer dans les différentes méthodes électrochimiques celles qui relèvent de la macroélectrolyse au cours de laquelle une grande quantité de matière est transformée en un temps court et celles qui relèvent de la microélectrolyse où la quantité de matière nécessaire à la mesure est négligeable devant celle qui est en solution.

Le seul exemple de macroélectrolyse utilisé dans la suite appartient à l'électrochimie en couche mince. Une électrode immobile, de grande surface, est au contact d'un faible volume de solution de telle sorte que l'épaisseur de la couche du liquide soit inférieure à celle de la couche de diffusion. De ce fait, au cours d'une expérience, la concentration des espèces en solution peut être considérée comme homogène. La courbe intensité-potentiel présente un pic ; l'intensité s'annule lorsque la totalité des espèces électroactives a réagi. Si la variation du potentiel de l'électrode est une fonction linéaire de temps $E = E_i \pm u t$, il est possible de surimposer une échelle de temps à l'échelle des potentiels et d'avoir accès à la quantité d'électricité échangée pendant la réaction électrochimique.

Dans le cas d'une réduction $Ox + ne = Red$, le tableau 1 donne l'expression de l'intensité du pic et de la quantité d'électricité correspondante :

	Système rapide	Système lent
Intensité du pic	$I_{pic} = \frac{n^2 F^2 r V C_0^*}{4RT}$ (Eq. I.5.b-1)	$I_{pic} = \frac{\alpha F^2 r V C_0^*}{2,718RT}$ (Eq. I.5.b-2)
Quantité d'électricité	$Q_{t \rightarrow \infty} = n F V C_0^*$ (Eq. I.5.b-3)	$Q_{t \rightarrow \infty} = n F V C_0^*$ (Eq. I.5.b-3)

Tableau 1 : expressions des intensités et des quantités d'électricité pour des systèmes électrochimiques rapide et lent.

Un cas particulier est celui de l'étude électrochimique d'espèces adsorbées. Le produit $V C^\circ$ est remplacé par $S \Gamma^\circ$.

Les autres méthodes électrochimiques utilisées relèvent de la microélectrolyse. Dans le cas de l'électrode à disque tournant l'intensité limite est déduite de l'exploitation du coefficient de transfert de matière. Les deux équations présentées ci-dessous sont valides à une température de 25°C. Les unités des variables sont : S en cm^2 , D en $cm^2.s^{-1}$, C_i^* en $mol.cm^{-3}$, ω en s^{-1} et u en $V.s^{-1}$. La valeur obtenue pour I_{pic} est en ampères et E_{pic} en volts.

$$I_{limi} = 0,62nFSD_i^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-\frac{1}{6}}C^* \quad \text{Equation de Levich (I.V.b-5)}$$

$$\text{à } E_{pic,i} = E_{\frac{1}{2}} - 1,109 \frac{RT}{nF} = \frac{28,5}{n} mV$$

La chronoampérométrie à balayage ou voltammétrie à balayage est mise en œuvre avec une électrode fixe, une solution immobile et l'intensité est enregistrée sur des temps courts pour que le seul phénomène de diffusion à considérer soit la diffusion unidirectionnelle semi-infinie. La vitesse de balayage utilisée est grande. La courbe intensité-potentiel ou intensité-temps présente un maximum dont les coordonnées sont :

$$I_{pic} = 6,69 \times 10^5 n^{3/2} S D^{1/2} C_i^* u^{1/2} \quad \text{Equation de Randles Sevcik (I.V.b-6)}$$

$$\text{à } E_{pic,i} = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} = \frac{28,5}{n}$$

Après le pic, l'intensité varie comme une fonction linéaire de $t^{-1/2}$, conformément à l'équation de Cottrell puisque la concentration interfaciale du réactif est alors nulle :

$$I = \frac{nFSD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{Equation de Cottrell (I.V.b-7)}$$

Dans les expériences de voltammétrie cyclique on réalise un balayage alterné du potentiel à la même vitesse.

Pour abaisser le seuil de détection d'une espèce il est nécessaire de considérer l'intensité du courant capacitif et de le rendre négligeable devant le courant faradique. Ceci est réalisé avec des méthodes impulsionnelles et avec l'emploi d'ultramicroélectrodes.

La méthode impulsionnelle utilisée dans la suite est la voltammétrie à vague carrée. Un exemple du train d'impulsions appliqué à l'électrode de travail est représenté sur la figure 6 :

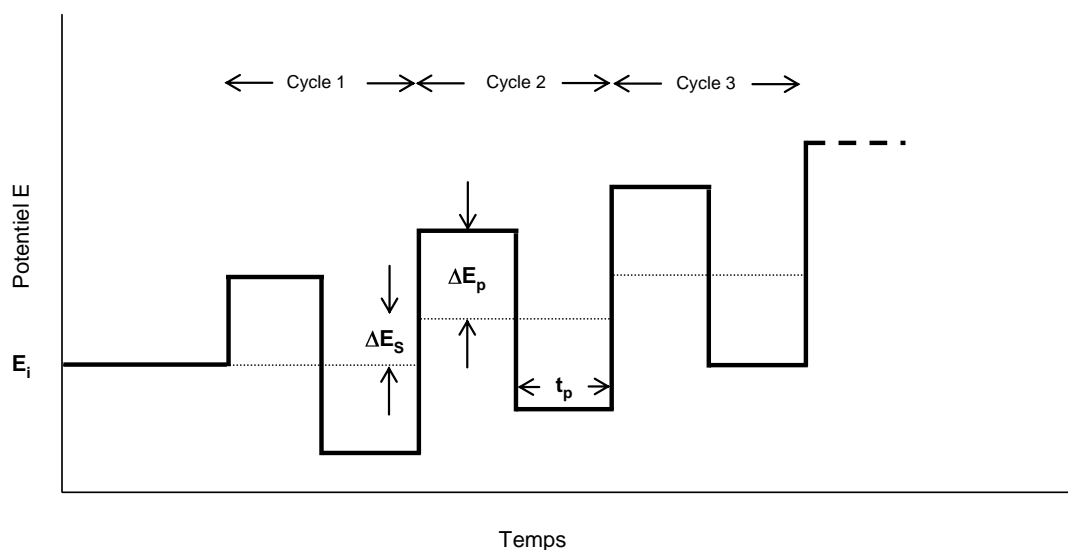


Figure 6 : allure du potentiel imposé en fonction du temps dans la voltammétrie à vague carrée.

Les paramètres caractéristiques de la voltammétrie à vague carrée sont :

- ΔE_s : incrément de potentiel au début de chaque cycle.
- ΔE_p : amplitude d'une demi-période.
- la fréquence $f=1/(2t_p)$, avec t_p la période du train d'impulsion.

On superpose une tension carrée symétrique à une tension en escalier, de sorte que le début de chaque impulsion coïncide en temps et en polarité avec une marche d'escalier, tandis que la partie inverse de la tension carrée s'établit à mi-chemin de la marche. Le courant est mesuré deux fois par période, une première fois à la fin de l'impulsion dans le sens direct et une seconde fois à la fin de l'impulsion dans le sens inverse. On retrouve avec cette technique les avantages des méthodes impulsionnelles qui permettent de réduire les effets du courant capacitif en mesurant le courant seulement en fin d'impulsion. De plus, la grandeur enregistrée correspond à une différence d'intensité en fonction du potentiel de l'électrode de travail. Les courbes obtenues présentent un pic dont l'amplitude est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive.

Dans cette méthode la vitesse de balayage peut varier dans de larges limites : en effet cette vitesse est égale au rapport entre la hauteur de la marche de l'escalier du potentiel et la période de la tension carrée :

$$u = \frac{\Delta E_s}{2t_p}$$

Le balayage peut donc être très rapide ce qui permet de réduire de façon importante la durée d'analyse d'un échantillon et d'obtenir une moyenne de plusieurs cycles pour accroître le rapport signal/bruit. Cette méthode a pour avantage d'abaisser la limite de détection et d'obtenir une meilleure précision.

La résolution de l'équation de Fick en coordonnées sphériques, dans le cas d'une concentration interfaciale nulle et d'une diffusion semi-infinie, conduit à l'équation suivante :

$$I = \frac{nFSD^{1/2}C_i^*}{\sqrt{\pi t}} + nFDC^* 4\pi r_0$$

L'intensité mesurée est la somme de l'intensité obtenue sur une électrode plane, fonction de $t^{-1/2}$ en accord avec la loi de Cottrell, et d'une intensité constante directement proportionnelle au rayon de l'électrode.

La diminution du rayon de la sphère permet de rendre négligeable le terme transitoire devant le terme constant et les électrodes mises en œuvre portent alors le nom d'ultramicroélectrodes (UME). L'intensité est directement proportionnelle au rayon de l'électrode dont les équations pour les deux principales formes géométriques sont :

UME sous forme de disque	$I = 4nFD_iC_i^* r_0$	Equation (I.V.b-8)
--------------------------	-----------------------	---------------------------

UME sous forme de sphère	$I = 4\pi nFD_iC_i^* r_0$	Equation (I.V.b-9)
--------------------------	---------------------------	---------------------------

L'ensemble des méthodes présentées permet la quantification d'espèces électroactives, ions ou molécules neutres. Un grand nombre des espèces présentes dans le bois possède des groupements chimiques oxydables ou réductibles électrochimiquement et font l'objet de mesures directes. Dans le cas d'espèces électroinactives, l'obstacle est contourné par la mise en œuvre d'une réaction chimique couplée conduisant à une espèce électroactive.

II. Matériels et méthodes expérimentales

II.1. Hygroscopie du bois et porosité

Un parallélépipède de bois est découpé dans un merrain ou une douelle. Les trois dimensions, la hauteur h dans le sens des fibres, la largeur L et l'épaisseur ℓ sont mesurées avec un pied à coulisse et la masse du bois m_0 est déterminée avec une balance de précision après un passage de 24h à l'étuve à la température de 103°C. Il est alors possible de déterminer la masse volumique du bois : $\rho_0 = \frac{m_0}{V_0} = \frac{m_0}{h \times L \times \ell}$

Le parallélépipède est ensuite immergé pendant 48 heures dans l'hexadécane dont la tension superficielle est égale à 27,4mN.m⁻¹ qui lui permet de mouiller totalement la surface du bois et par conséquent d'occuper tout l'espace vide accessible sans discontinuité depuis l'extérieur. Une agitation mécanique moyenne est imposée pour forcer le mouillage et évacuer les bulles d'air piégées dans les cavités des pores. L'échantillon imprégné est ensuite retiré de l'hexadécane et ses faces extérieures sont rapidement essuyées pour le peser rempli d'hexadécane et obtenir $m_{\text{bois+hexadécane}}$. Le volume occupé par l'hexadécane permet d'estimer la porosité ouverte de l'échantillon :

$$\varepsilon_{\text{ouverte}} = 100 \frac{m_{\text{bois+hexadécane}} - m_0}{\rho_{\text{hexadécane}} V_0} \quad \text{Equation (II.I-1)}$$

Le volume total de l'échantillon peut être décomposé en une somme de trois volumes :

$$V_0 = V_{\text{ouvert}} + V_{\text{fermé}} + V_{\text{bois_plein}}$$

où $V_{\text{fermé}}$ est le volume d'air emprisonné dans la matrice du bois. En considérant que la poussée d'Archimède est négligeable devant la pesanteur lors de la pesée du bois sec, il est alors possible de déduire ce volume :

$$V_{\text{fermé}} = V_0 + \frac{m_{\text{bois+hexadécane}} - m_0}{\rho_{\text{hexadécane}}} + \frac{m_0}{\rho_{\text{spécifique}}} \quad \text{Equation (II.I-2)}$$

Il a semblé intéressant de définir un indice ϕ par le rapport suivant :

$$\phi = \frac{V_{\text{fermé}}}{V_{\text{ouvert}}} \quad \text{Equation (II.I-3)}$$

Un tel indice permet de connaître la proportion du volume d'air emprisonné dans les pores de très faible diamètre inaccessibles à l'hexadécane au volume ouvert, accessibles par le liquide mouillant les pores.

II.2.Capillarité et mouillabilité

Deux types de mesures sont réalisés. La première méthode concerne la détermination des angles de contact faits par une goutte de liquide déposée sur une surface solide plane. L'appareil utilisé est le modèle DGD Fast 60 de la société GBX, relié à un ordinateur via un port RS232 pour l'automatisation de la mesure. Le logiciel Windrop permet de piloter les paramètres de la mesure.

Le bois est posé sur un plateau mobile, le liquide contenu dans une microseringue est déposé sur la surface du bois. La photographie de la goutte est enregistrée grâce à une caméra et le logiciel permet de déduire l'angle de contact.

L'approche employée pour déterminer les différentes composantes de la tension superficielle du bois est celle de Lifshitz-van der Waals (approche acide-base) développée par van Oss et nécessite l'utilisation de trois solvants. Parmi les trois liquides choisis pour la mesure des angles de contact, deux d'entre eux doivent présenter des composantes polaires de valeur différente afin de déterminer dans les meilleures conditions les différentes composantes. Il s'agit de l'eau et du glycérol, qui permettent une bonne évaluation des composantes acide γ^+ et basique γ^- du solide dans l'approche de van Oss. Le diiodométhane, liquide apolaire, est ainsi utile à la détermination de la composante apolaire γ_S^{LW} . Le tableau 2 recense les composantes des tensions superficielles de ces liquides :

Liquide	γ_{LV}^T (mN.m ⁻¹)	γ_{LV}^{LW} (mN.m ⁻¹)	γ_{LV}^{AB} (mN.m ⁻¹)	γ_{LV}^+ (mN.m ⁻¹)	γ_{LV}^- (mN.m ⁻¹)
Diiodométhane	50,8	50,8	0	0,7	0
Eau	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Glycérol	64,0	34,0	30,0	3,9	57,4

Tableau 2 : composantes de la tension superficielle des liquides utilisés pour les mesures d'angles de contact.

Il convient aussi de choisir des volumes de liquide suffisamment faibles pour négliger les forces de gravité devant les forces interfaciales. Le calcul du nombre de Bond B_0 permet d'estimer une taille limite en deçà de laquelle ces conditions sont respectées :

$$B_0 = \frac{(\rho_{\text{liquide}} - \rho_{\text{air}}) g r^2}{\gamma}$$

Après le dépôt de goutte, le temps de prise de la photo doit être adapté pour assurer la justesse de la mesure. D'une part il faut laisser à la goutte visqueuse le temps de s'étaler sur la surface pour atteindre un état d'équilibre. D'autre part il faut éviter l'absorption du liquide dans les pores du bois et son évaporation dans la phase gazeuse.

Le mode vidéo de l'appareil de mesure permet de suivre l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps pour des intervalles d'incrémentations de quelques dizaines de millisecondes. De très nombreuses expériences préliminaires ont permis de sélectionner les conditions opératoires optimales résumées dans le tableau 3 :

Liquide	Volume (μL)	Temps de prise de la photo (ms)
Diiodométhane	1	275
Eau	4	75
Glycérol	4	300

Tableau 3 : paramètres expérimentaux choisis pour les mesures d'angles de contact.

La méthode de détermination des différentes composantes de la tension superficielle développée par van Oss est basée sur un modèle théorique relativement simplifié et non exhaustif. Celle-ci permet d'estimer les principales propriétés de surface d'un solide afin de comprendre les types d'interactions lors du contact avec un liquide. Le vin est un liquide complexe principalement composé d'eau et d'éthanol mais aussi de nombreuses molécules influençant sa tension superficielle. La meilleure méthode pour étudier le comportement d'un vin sur différents types de bois est donc de faire des dépôts de gouttes de vin comme pour les autres liquides. Les conditions opératoires imposées pour le vin (volume de la goutte et temps de prise de la photo) sont les mêmes que pour l'eau.

L'ensemble des mesures d'angles de contact a été réalisé en mode statique lorsque la forme de la goutte est indépendante du temps. Remarquons qu'il est possible de mesurer les angles de contact à l'avancée, méthode permettant de prendre en compte la rugosité et l'hétérogénéité de la surface ([10]). Cette méthode consiste en premier lieu à former une goutte de petite taille au bout d'une seringue tout en la mettant en contact avec la surface d'un solide. L'injection de liquide fait grossir la goutte et l'angle de contact à l'avancée est mesuré. Le volume de liquide est ensuite progressivement aspiré dans la seringue tout en mesurant l'angle de contact au recul. La différence entre l'angle de contact à l'avancée et au recul est appelée hystérésis de l'angle de contact. Cette mesure renseigne alors sur l'état de surface du solide sur le plan de l'inhomogénéité physique et chimique.

Wålinder ([11]) a montré que sur la surface du bois, la composante acide augmente et la composante basique diminue significativement dès une journée après le polissage de la surface. Les groupes fonctionnels des molécules de la surface du bois se réorienteraient au cours du temps. Le fait que l'âge de la surface interfère sur la mesure des angles de contact rend celle-ci complexe.

Avec le souci de mettre en place une mesure aussi simple que possible et facilement transposable dans une tonnellerie, le choix s'est dirigé vers une mesure d'angles de contact en mode statique et un ponçage préalable du bois avec du papier abrasif à grains fins.

Le ponçage permet de renouveler la composition chimique de la surface pour négliger l'effet dû au vieillissement du bois. L'utilisation d'un papier à grains fins (1200 grains par inch carré) rend la rugosité faible et homogène pour tous les échantillons ce qui légitime la comparaison des résultats entre plusieurs échantillons.

La deuxième méthode consiste à déterminer l'ascension capillaire à l'aide d'une balance de Wilhelmy 3S de la société GBX piloté par le logiciel windrop.

Un parallélépipède d'environ 2cm de hauteur (noté h , dans le sens des fibres), 1cm de largeur (notée L , dans le sens radial) et 5mm d'épaisseur (notée ℓ , dans le sens tangentiel) est prélevé sur la face bousinée d'une douelle ; sa largeur et son épaisseur sont alors mesurées précisément pour connaître la surface mise en contact lors de la mesure. Afin d'éviter l'imprégnation de liquide sur les faces latérales, ces dernières sont recouvertes d'une couche de colle époxy. L'échantillon est ensuite accroché à une pince fixée à une balance. Un plateau positionné sous la balance supporte un bécher contenant de l'hexadécane. Le logiciel windrop permet de faire monter le plateau à une vitesse de $100\mu\text{m.s}^{-1}$ et d'imposer son arrêt lorsque l'échantillon est en contact avec l'hexadécane pour un seuil de détection de 2500mg. La variation de la masse au cours du temps lors de l'imprégnation de l'hexadécane dans les pores du bois est enregistrée.

Le bois est un matériau constitué de nombreux capillaires de rayons égaux ou différents. Comme indiqué précédemment, l'équation **(I.4.b-2)** permet de simplifier l'application de la loi de Washburn en considérant tous les capillaires de l'échantillon assimilables à un seul capillaire de rayon r_A et de longueur h . Des dimensions de l'échantillon il est possible d'exprimer les résultats sous la forme de :

$$m^2 = \frac{\pi^2 r_A^5 \rho^2 \gamma \cos \theta}{2\eta} t$$

La surface de la section du capillaire apparent est donc égale à la somme des surfaces des sections des capillaires participant effectivement à l'imprégnation du liquide pour l'échantillon donné. Le rapport de la surface déterminée expérimentalement par la surface de l'échantillon en contact avec le liquide correspond à la porosité ε^0 dans le sens longitudinal, radial ou tangentiel.

L'équation établie à partir de la loi de Washburn donne accès à l'estimation d'un rayon apparent. La surface de la section du pore apparent est équivalente à la somme des surfaces des sections des pores réellement mis en jeu lors de l'imprégnation du liquide pour l'échantillon donné. En divisant cette surface apparente par la surface de la face d'imprégnation de l'échantillon, il est possible d'obtenir la porosité ε_i^0 d'un échantillon i exprimée en pourcentage, qui reflète la capacité d'imprégnation d'un échantillon :

$$\varepsilon_i^0 = 100 \frac{\pi r_A^2}{L\ell}$$

A la porosité ε_i est spécifiée la référence de l'échantillon avec la lettre H, L ou T selon que le sens d'imprégnation du liquide est longitudinal, radial ou tangentiel. Ex : ε_2^0 associé à l'échantillon 2 L.

II.3. Electrochimie

L'ensemble des mesures électrochimiques, réparti en trois groupes, est mis en oeuvre avec un potentiostat μ Autolab type III de la société Metrohm piloté par le logiciel GPES. Le montage potentiostatique est toujours réalisé avec une grille de platine pour contre-électrode et une électrode de référence de type Hg/Hg₂Cl₂/KCl sat (ecs).

a. Etude de quelques composés du bois en solution modèle

La solution électrolytique est soit une solution hydroalcoolique soit une solution de tampon phosphate. La solution hydroalcoolique préparée à l'aide d'eau désionisée contient 12% volumique d'éthanol absolu. Environ 2,0g.L⁻¹ de bitartrate de potassium y sont dissous et le pH est ajusté à 3,7. Le tampon phosphate est préparé dans de l'eau désionisée par ajout de phosphate de potassium mono- et dibasique pour obtenir une concentration totale en sel de 0,1mol.L⁻¹ et le pH souhaité. Eventuellement, le pH est ajusté à l'aide d'acide nitrique ou de soude à 2mol.L⁻¹.

Pour toutes les mesures, les électrodes sont dans un premier temps polies sur un feutre à l'aide d'une solution de particules diamantées de diamètre égal au 1 μ m. Les électrodes sont ensuite activées par voltammétrie cyclique à la vitesse de 500mV.s⁻¹ dans une solution d'acide sulfurique 0,5mol.L⁻¹ pendant le temps nécessaire à l'obtention de courbes intensité- potentiel à l'allure indiquée sur la figure 4 :

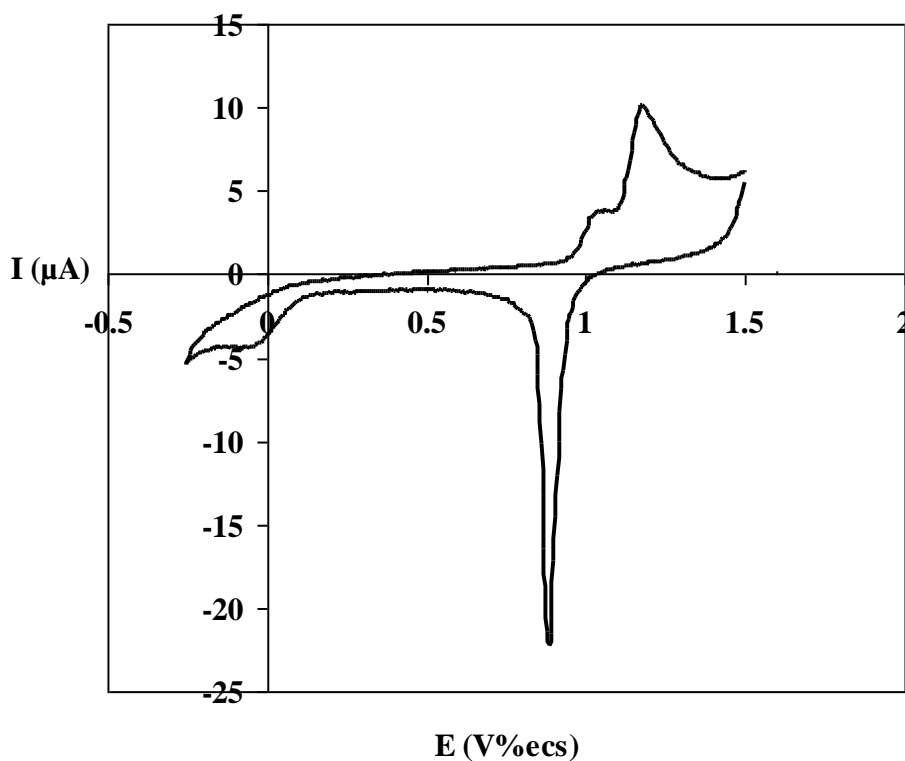


Figure 7 : voltammétrie cyclique d'une électrode d'or de 2mm de diamètre dans l'acide sulfurique 0,5mol.L⁻¹.

La surface électrochimiquement active de chaque électrode est alors déterminée par voltammétrie linéaire grâce à la courbe de réduction de l'hexacyanoferrate (III) de potassium de concentration connue avec précision en solution désaérée (figure 5) en utilisant une faible vitesse de balayage :

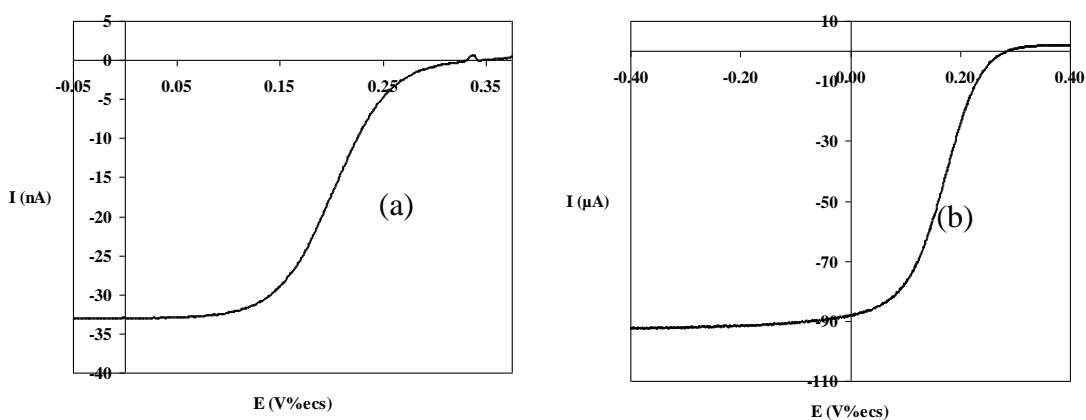


Figure 8 : voltammogrammes linéaires de la réduction de l'hexacyanoferrate (III) à 5,0mmol.L⁻¹ en solution désaérée sur (a) ultramicroélectrode et (b) électrode à disque tournant. $u = 6\text{mV.s}^{-1}$

L'équation de Levich (**I.V.b-5**) est utilisée pour déterminer la surface de l'électrode à partir de l'intensité limite correspondant au palier de diffusion (**figure 8.b**).

Une première partie des molécules est étudiée en solution par des mesures à l'état stationnaire (électrode à disque tournant), par chronoampérométrie à balayage (électrode immobile) ou par voltammétrie cyclique (électrode immobile). L'électrode de travail est un disque d'or, de platine ou de carbone vitreux, de diamètre respectivement 2, 2 et 3mm. La vitesse de rotation de l'électrode de travail est fixée à 1500 tours.min⁻¹, excepté pour l'étude de l'influence de la vitesse de rotation.

La deuxième partie des molécules du bois en solution est étudiée par voltammétrie à vague carrée (électrode immobile). L'amalgame d'argent est obtenu par électrolyse au potentiel de -1,2V(%ecs) pendant 30s dans une solution de nitrate mercurique de concentration 1,0.10⁻²mol.L⁻¹.

b. Suivi électrochimique de la macération de bois

Le suivi électrochimique d'une macération de bois est réalisé à l'aide d'une ultramicroélectrode d'or, polie sur du papier abrasif 3M dont les grains ont 1µm de diamètre. Les électrodes sont ensuite activées dans l'acide sulfurique et le rayon est déterminé à l'aide de la loi de Saito (**I.V.b-8**) dans une solution d'hexacyanoferrate III (**figure 8.a**).

Deux types de macération sont effectués à partir de douelles de différentes chauffes. Dans un premier cas des copeaux d'environ 5mm de côté sont prélevés sur une douelle et immergés dans un bécier contenant une solution hydroalcoolique à 2g.L⁻¹ de bitartrate de potassium. La concentration utilisée pour simuler l'effet d'une barrique du point de vue œnologique est égale à environ 40g.L⁻¹ de copeaux. Dans le second cas, la surface bousinée d'un disque prélevé sur une douelle est mise en contact avec une solution hydroalcoolique (**figure 9**) avec un rapport d'environ 230 cm².L⁻¹. Le rapport surface sur volume d'une barrique est de 94cm².L⁻¹. Vu que la libération des molécules du bois dans le vin est beaucoup plus lente avec une barrique, il a été choisi d'augmenter le rapport surface sur volume pour pouvoir détecter plus facilement par voie électrochimique les molécules présentes en solution. La contrainte expérimentale de reproduire l'interface bois-vin n'a permis d'augmenter que de 2,5 fois ce rapport. Des mesures sont réalisées tout au long de la macération avec les ultramicroélectrodes à l'état stationnaire, avec une vitesse de balayage des potentiels de 6mV.s⁻¹.

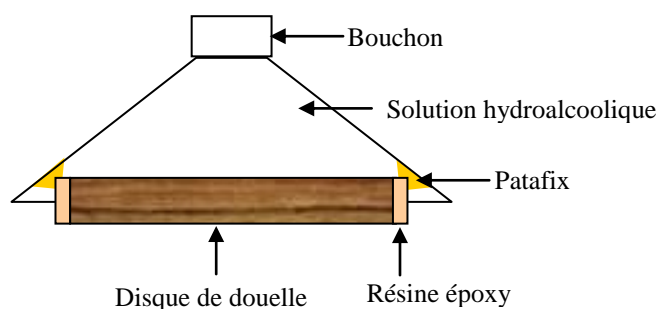


Figure 9 : dispositif expérimental simulant l'interface bois-vin d'une barrique.

c. Electrochimie sur la surface du bois

Des mesures ont été réalisées directement à la surface du bois. Dans une première série de mesures, une électrode de travail en or de 2cm de long et de 1mm de diamètre est appliquée sur la surface du bois recouverte d'une mince pellicule de solution aqueuse. Afin de s'affranchir de phénomènes résistifs et capacitifs importants devant les phénomènes faradiques, un capteur original a été développé pour cette application. Il est constitué d'un système à trois électrodes. L'électrode de travail est constituée de 12 disques d'or de 50 μ m de diamètre (**photo 1**), régulièrement répartis sur un cercle de 6 cm de diamètre. L'électrode auxiliaire est de forme circulaire, son rayon est de 12 cm et elle est concentrique à l'électrode de travail. L'électrode de référence est placée au centre du cercle pour que la chute ohmique entre son extrémité et les différentes ultramicroélectrodes soit sensiblement identique pour chaque électrode. La cellule électrochimique est protégée des perturbations électromagnétiques par une cage de Faraday.

La vitesse de balayage des potentiels est faible, égale à 6 mV.s⁻¹ pour que les mesures soient réalisées à l'état stationnaire.

Ce travail n'a pas échappé à la mode actuelle de proposition d'un acronyme pour un projet de recherche ou pour un appareillage. Il nous a donc été demandé un nom de baptême pour ce capteur. Après de nombreuses discussions avec notre partenaire industriel nous avons proposé SIF (pour Surface Intensity Follow) du nom de la déesse nordique (**figure 4**) aux cheveux d'or.



Photo 1 : capteur électrochimique.



Figure 10 : déesse nordique SIF.

Références bibliographiques

1. E.L. Cussler, *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, 1988, 525p.
2. J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press Oxford, 1975, 414p.
3. P.V. Danckwerts, P.V., *Gas liquid reactions*. McGraw-Hill London, 1970, 276p.
4. A.W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, New-York, 5th edition, 1990, 777p.
5. C.J. van Oss, *Forces interfaciales en milieux aqueux*. Edition Masson, 1994, 402p.
6. L.A. Girifalco, et R.J. Good, *A Theory for the estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data*. The Journal of Physical Chemistry, 1960, 64, 561-565.
7. E. W. Washburn, *The dynamics of capillary flow*. The Physical Review, 1921, XVII, 273-283.
8. A.J. Bard, *Electrochimie. Principes, méthodes et applications*. Paris : Masson, 1983, 791p.
9. B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*. Masson, Paris, 1993, tome 2, 613p.
10. D.J. Gardner, *Dynamic wettability of wood*. Langmuir, 1991, 7, 2498-2502.
11. M.E.P. Wålinder, *Wetting phenomena on wood, factors influencing measurements of wood wettability*. KTH, Royal Institute of Technology, 2000, 62p.

- Chapitre III -

Approches physico-chimiques de la barrique.

Une des premières observations faite par le viticulteur dès le remplissage de la barrique par du vin montre que ce récipient n'est pas un réservoir inerte. En effet il sera obligé périodiquement de refaire le niveau de vin et constatera la difficulté à extraire la bonde. Ces différences de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la barrique, associées à la variation du niveau du liquide, indiquent que des phénomènes de transfert de matière ont lieu à l'interface vin-bois-milieu extérieur et que le bois est le siège de contraintes mécaniques quelquefois importantes. La quantité de vin ajoutée et la fréquence de remise à niveau sont étroitement corrélées à l'humidité du chai, à sa température et aux conditions de sa ventilation.

Grâce aux rappels effectués dans le chapitre I sur la structure du bois, son séchage sur parc et les conditions thermiques utilisées pour confectionner la barrique, il est possible de proposer plusieurs approches physico-chimiques pour rendre compte des phénomènes observés.

Il existe tout d'abord un effet capillaire responsable de l'ascension du liquide dans les pores du bois, sur des hauteurs d'autant plus importantes que la dimension des pores est faible. Les capillaires aspirent le liquide et sont responsables de l'évaporation du vin au travers du bois. Puisque la surface externe de la barrique n'est en général pas humide, sauf en cas de fuite, il existe dans le pore une interface entre la phase liquide et la phase gazeuse. Le mélange liquide eau-alcool dans les pores est en équilibre avec un mélange gazeux, avec des pressions partielles de chaque constituant données par leur tension de vapeur à la température du chai. Ce mélange gazeux dans les pores est lui-même en contact avec l'air et il existe donc des phénomènes de diffusion multi-composants à l'état gazeux dans les pores du bois.

Les phénomènes d'évaporation du vin sont également corrélés au passage des gaz au travers des interstices entre les douelles et aux phénomènes d'équilibres gaz-liquide dans le ciel gazeux ainsi qu'à la diffusion des différents composants gazeux vers l'extérieur de la barrique ou vers son intérieur au moment de l'ouverture de la bonde.

Un autre phénomène observé dans les premiers temps de l'élevage du vin est en général sa clarification ; ce phénomène est explicable du moins en première approximation par les phénomènes de capillarité et par l'adsorption de certaines molécules directement sur la surface du bois.

Enfin, le bois de chêne de la barrique peut être assimilé à une membrane osmotique qui laisse passer dans un sens de l'éthanol, de l'eau et du dioxyde de carbone en fonction des

gradients de pression des deux éléments entre l'intérieur et l'extérieur de la barrique et de l'air dans l'autre sens.

Le chapitre est consacré à la mise au point ou à l'adaptation de pratiques expérimentales pour mieux comprendre l'ensemble des phénomènes évoqués. Il débute par la détermination des masses volumiques et de la porosité par remplissage des pores par un liquide qui mouille le bois. Il se poursuit par une réflexion sur les phénomènes de diffusion au travers de la barrique et sur les phénomènes d'adsorption à la surface du bois. Il se termine par l'adaptation de mesures d'angles de contact à l'interface bois-liquide ou d'ascension capillaire à l'intérieur des pores du bois. Les déterminations expérimentales portent sur des merrains ayant séjourné des temps différents sur parc et sur des douelles qui ont subi des chauffes variables.

I. Masse volumique et degré de vide

I.1. Détermination des conditions opératoires

Comme mentionné dans la section sur l'anatomie du bois, les vaisseaux du bois duraminisés sont généralement obstrués par les thylls. La longueur des vaisseaux a une grande importance quant à l'évaluation de la porosité ouverte pour les échantillons de merrains ou de douelles.

Cette hypothèse est vérifiée en mesurant la porosité ouverte de 9 échantillons de longueurs différentes (figure 1) et provenant de la même douelle. Pour effectuer une étude comparative de la porosité entre plusieurs échantillons de bois, il est indispensable de fixer une longueur d'étude.

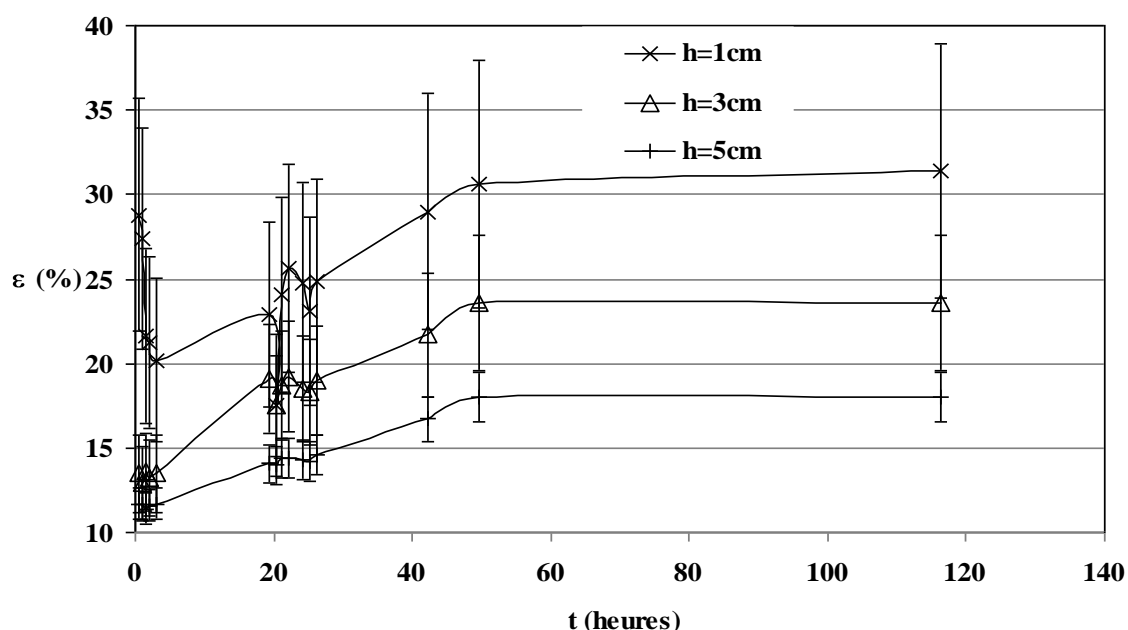


Figure 1 : évolution de la porosité ouverte pour différentes longueurs dans le sens longitudinal d'un échantillon de douelle de chauffe forte.

Les échantillons petits présentent un écart-type élevé pour une même douelle. Cela vient d'une part de la difficulté technique pour les découper et de l'erreur engendrée par des mesures de faible valeur (masse, dimensions). D'autre part cet écart-type est principalement dû à l'importante variabilité anatomique du bois.

L'étude porte sur des échantillons de petite taille, 15mm, pour prendre en compte la variation de la porosité le long d'un merrain ou d'une douelle. La taille de l'échantillon dans le sens radial et tangentiel n'est pas prise en compte étant donné la prépondérance de l'imprégnation dans le sens longitudinal.

I.2. Porosité des merrains

a. Influence de l'arrosage

Trois modalités de stockage ont été étudiées : à l'abri noté AB, à l'air libre noté AL et à l'air libre complémenté d'un arrosage régulier pour maintenir les merrains au-delà de 30% d'humidité, noté AR.

Trois positions dans la pile sont prises en compte : haut (H), milieu (M), bas (B), avec à chaque fois trois merrains. Les résultats des mesures de la masse volumique, de la porosité et de l'indice ϕ sont reportés respectivement dans les figures 2, 3 et 4 :

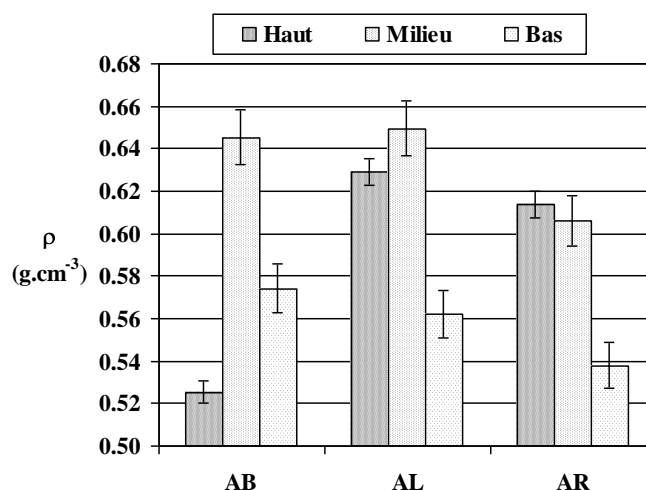


Figure 2 : masse volumique de merrains pour différentes positions dans la pile et ayant subi différents modes de stockage.

La maturation sous abri conduit à la plus grande amplitude de masse volumique. La position en milieu de pile présente une masse volumique maximum pour les merrains abrités et exposés à l'air libre. Ces résultats peuvent être dus à un échantillonnage trop peu important réalisé à partir de différentes espèces de bois de chêne.

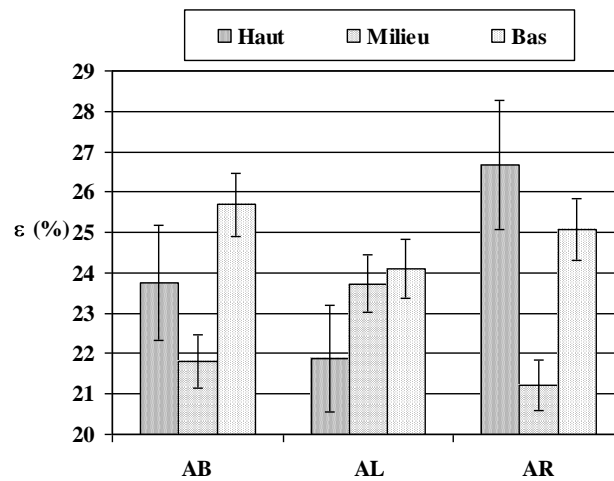


Figure 3 : porosité ouverte de merrains pour différentes positions dans la pile et différents modes de stockage.

La porosité ouverte moyenne est similaire pour les trois modes de maturation mais elle est plus homogène suivant la hauteur de pile pour l'exposition à l'air libre. L'amplitude de la variation de ce paramètre suivant la hauteur de pile est la plus importante pour les merrains arrosés.

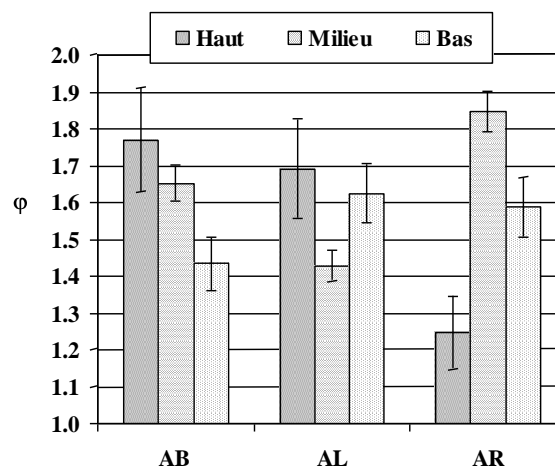


Figure 4 : indice φ de merrains pour différentes positions dans la pile et différents modes de stockage.

L'indice $\varphi = \frac{V_{\text{fermé}}}{V_{\text{ouvert}}}$ (Equation II.I-3 du chapitre II) correspond au rapport du

volume des pores fermés sur le volume des pores ouverts. L'évaluation du phénomène de thylllose du chêne est une mesure absente de la bibliographie à l'heure actuelle et l'indice φ peut donc présenter un intérêt pour évaluer la capacité du bois d'une barrique à échanger avec le milieu extérieur. La thylllose du chêne est très importante pour l'élevage en barriques ; elle

impose la fente du chêne français pour éviter les fuites dans le sens longitudinal. Lorsque le volume d'air emprisonné est important par rapport au volume accessible, la valeur de l'indice ϕ est grande. En d'autres termes, plus la valeur de ϕ est élevée, plus le volume fermé est important devant le volume ouvert. Ceci peut refléter une obstruction importante des vaisseaux du bois et avoir pour conséquence d'augmenter la résistance au transfert de matière entre le vin et le milieu extérieur. Une consommation peu importante liée à des valeurs élevées de cet indice permettrait de confirmer cette hypothèse.

Comme pour la porosité ouverte, l'indice ϕ est plus régulier pour les merrains laissés à l'air libre. Les merrains du « mode arrosé » présentent la plus forte variabilité de l'indice ϕ , ce qui est la conséquence d'une porosité ouverte élevée. Le maintien du bois sur parc à un taux d'humidité supérieur à 30% pourrait donc faciliter la diffusion de molécules incluses dans le bois et leur dissolution en phase aqueuse peut être favorisée, par une humidité importante ou une activité fongique, préférentiellement aux extrémités des douelles.

b. Evolution au cours du temps de maturation sur parc

L'influence du temps de maturation sur parc a été étudiée. Trois échantillons ont été prélevés sur quatre merrains dont les durées d'exposition respectives sont : 4, 16, 24 et 48 mois. Les moyennes des résultats sont reportées sur les figures 5, 6 et 7.

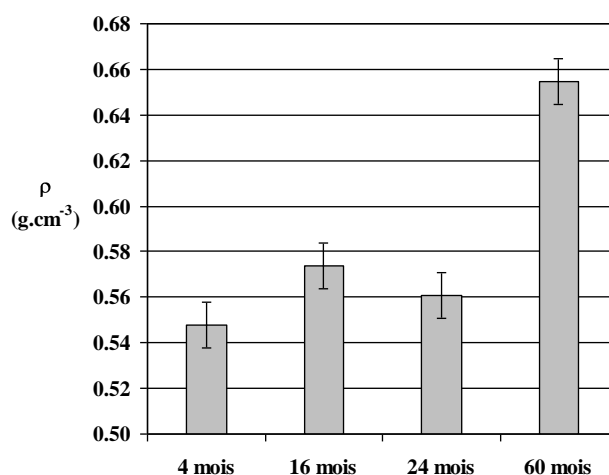


Figure 5 : masse volumique de merrains pour différents temps de séchage sur parc.

La masse volumique du merrain stocké 60 mois est nettement supérieure pour les échantillons étudiés. Cette observation très probablement liée la variabilité des bois étant donné le faible échantillonnage, voir à un temps de séchage en étuve trop court.

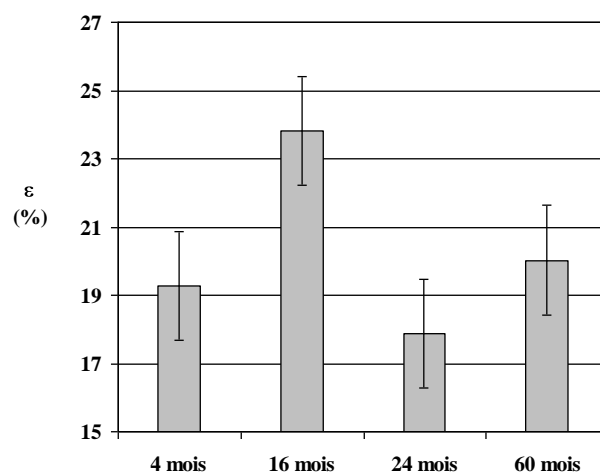


Figure 6 : porosité ouverte de merrains pour différents temps de séchage sur parc.

La porosité ouverte passe par un maximum autour de 24% à 16 mois de séchage alors que pour les autres merrains, leurs valeurs moyennes sont comprises entre 18 et 20%. La porosité plus importante du merrain séché 16 mois, par rapport à celle du merrain séché 60 mois, pourrait être justifiée par une obstruction moins importante des pores par les thylls ou la dégradation biologique des parois du bois.

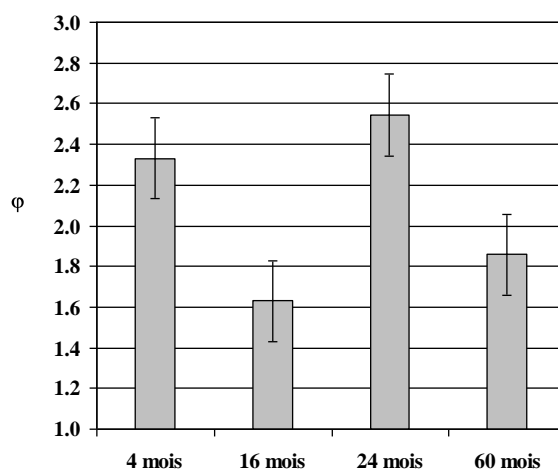


Figure 7 : indice ϕ de merrains pour différents temps de séchage sur parc.

La variation de l'indice ϕ a naturellement une tendance inverse de celle de la porosité ouverte. En revanche, la différence marquée de l'indice ϕ entre les merrains de 4 mois et 60 mois prouve que la part du volume fermé est plus importante pour le premier par rapport au second. Cette observation va dans le sens d'une dégradation progressive de la structure du bois au cours du séchage sans doute due à la présence de bactéries ou de champignons.

I.3. Porosité des douelles

a. Effet de la chauffe et du type de chauffe

L'étude a porté sur des douelles de chauffés G, M, M+ et F avec quatre échantillons par douelle. Deux échantillons sont prélevés du côté chauffé correspondant à la face interne de la barrique et les deux autres du côté non chauffé correspondant à sa face externe. Les résultats des mesures de masse volumique, de porosité et d'indice ϕ sont reportés respectivement dans les figures 8, 9 et 10.

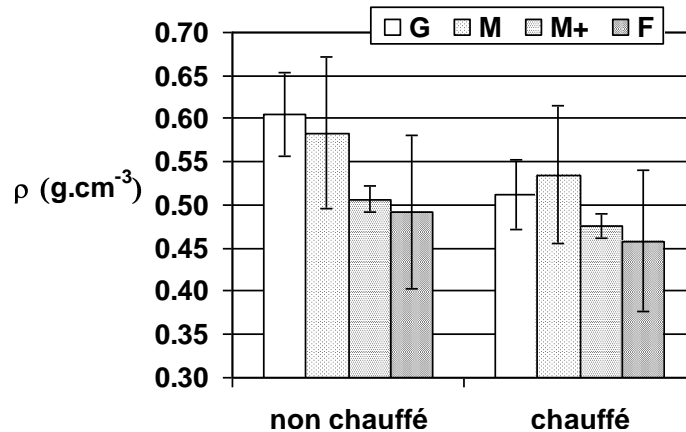


Figure 8 : masse volumique extérieure et intérieure de douelles pour différents types de chauffe.

La diminution de la masse volumique avec la chauffe est en accord avec la bibliographie [1]. La perte massique du bois à des températures supérieures à 200°C est principalement attribuée à la dégradation des hémicelluloses, ce qui est le cas pour l'étape de bousinage. Parmi les douelles étudiées, c'est la grande chauffe qui présente la plus grande perte de masse d'environ 15% malgré un écart-type élevé. Sachant que les extractibles ne représentent qu'environ 10% de la masse du bois, cela implique qu'une partie des polymères est probablement dégradée avec ce type de chauffe.

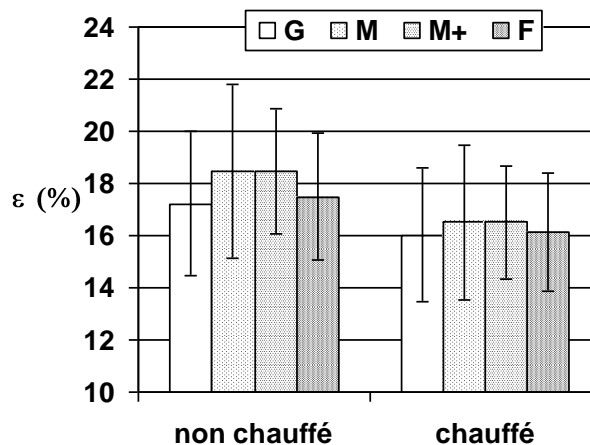


Figure 9 : porosité ouverte extérieure et intérieure de douelles pour différents types de chauffe.

La diminution globale de la porosité ouverte a lieu mais pas de manière systématique pour les échantillons d'une même chauffe. Cette disparité est probablement due à la complexité de la pyrolyse du bois.

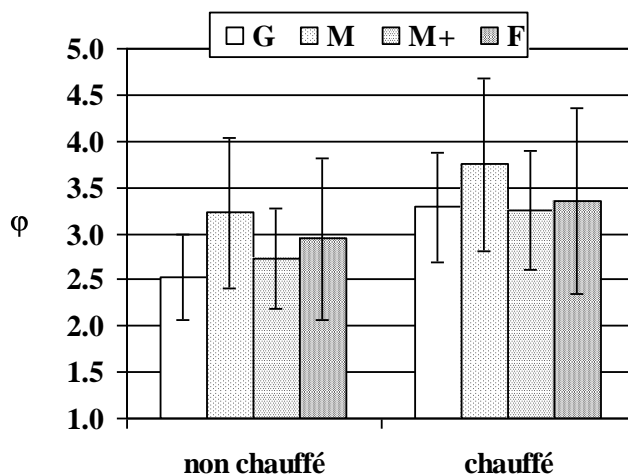


Figure 10 : indice ϕ extérieure et intérieure de douelles pour différents types de chauffes.

L'indice ϕ suit une augmentation globale suite à la chauffe. Cette tendance est beaucoup plus marquée pour les échantillons d'une même chauffe que la variation de la porosité ouverte. Ceci va dans le sens du passage d'une partie du volume ouvert vers un volume fermé lors de la chauffe. Il convient cependant de multiplier le nombre de mesures pour confirmer cette tendance. Remarquons enfin que la valeur de l'indice est systématiquement supérieure à 1, ce qui montre d'ores et déjà dans notre étude que le volume fermé est toujours supérieur au volume ouvert.

II. Etablissement des profils de concentration

II.1.Détermination des coefficients de diffusion dans le bois

Du point de vue du génie des procédés, la barrique peut être considérée comme un réacteur chimique capable de donner lieu à des échanges bidirectionnels entre la phase liquide interne et la phase gazeuse externe. Du dioxygène de l'air passe au travers des douelles et est consommé par le vin alors que de l'eau et de l'éthanol sortent de la barrique et sont responsables de la consume. Les douelles peuvent donc être assimilées à des membranes poreuses siège d'un transfert de matière.

Un simple bilan de matière permet d'établir une équation de transfert donnée par l'équation I.2-4 du chapitre II, dont la seule inconnue est le coefficient de transfert de matière $k=D/\lambda$. Le vin est constitué d'éthanol et d'eau à des concentrations constantes respectives de 12 et 88% volumique et l'air ambiant est composé de 21% de dioxygène et de

79% d'azote. Selon la composition de la consume il est possible d'estimer le coefficient de transfert de matière et d'en déduire le coefficient de diffusion correspondant.

Les valeurs des consumes choisies pour la discussion à venir sont 1L en hiver et 2L en été pour des barriques de type bordelaises qui ont un volume de 225L, une surface interne de $2,12\text{m}^2$ et une épaisseur des douelles de 27mm. La composition de la consume dépend cependant des forces motrices associées à chacun des composés. A priori un chai humide entraînera une consume composée principalement d'éthanol et un chai sec une consume constituée surtout d'eau. Les coefficients de diffusion correspondant à différentes compositions de consumes sont groupées dans le tableau 1.

Il existe quelques déterminations expérimentales des coefficients de diffusion du dioxygène dans des bois de différentes espèces. De telles études ont été conduites pour mieux comprendre le transport du dioxygène dans les tissus vivants du bois. En général les coefficients de diffusion sont plus faibles dans les conifères et plus élevés dans les espèces comme le chêne.

Pour *Quercus robur*, sont disponibles dans la bibliographie : la densité du bois sec ($0,78\text{ g.cm}^{-3}$), la densité du bois saturé d'eau ($1,20\text{ g.cm}^{-3}$) ou le pourcentage en volume de la paroi cellulaire (45%) ([2]). Dans cette même revue le coefficient de diffusion du dioxygène dans l'air est estimé à $1,95.10^{-1}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et dans l'eau à $2,0.10^{-5}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Des coefficients de diffusion ont été calculés en utilisant l'équation de Chapman-Enskog et sont classés dans le tableau 1.

Une équation est proposée pour calculer la porosité du bois à partir de la masse volumique des parois des cellules : $\varepsilon = 1 - \rho^m / \rho_c^m = 1 - (\rho_0 (1 + 1,53H) / (1530(1 + H\rho_0/1000)))$, où H est le taux d'humidité relative, ρ^m la masse volumique du bois et ρ_c^m la masse volumique de la paroi des cellules ; l'équation est valide en dessous du point de saturation des fibres.

La porosité varie avec la quantité d'humidité ; l'eau est transportée sous trois formes au travers du bois : l'eau libre, l'eau liée aux parois et la vapeur d'eau, ce qui implique la connaissance de trois coefficients de diffusion.

D'autres études provenant de la bibliographie traitent de la cinétique de libération des composés du bois dans le vin. Un exemple d'une étude portant sur le suivi de la libération des composés phénoliques du bois dissous dans une barrique est présenté pour le châtaignier et le chêne avec deux types de chauffe. Il a été possible de rendre compte des quantités de composés relargués en appliquant l'équation (I.2-3) du chapitre II aux résultats recueillis dans l'étude. Le bon accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées avec cette

équation est montré sur la figure 11. Les coefficients de diffusion déduits de cette modélisation sont consignés dans le tableau 1.

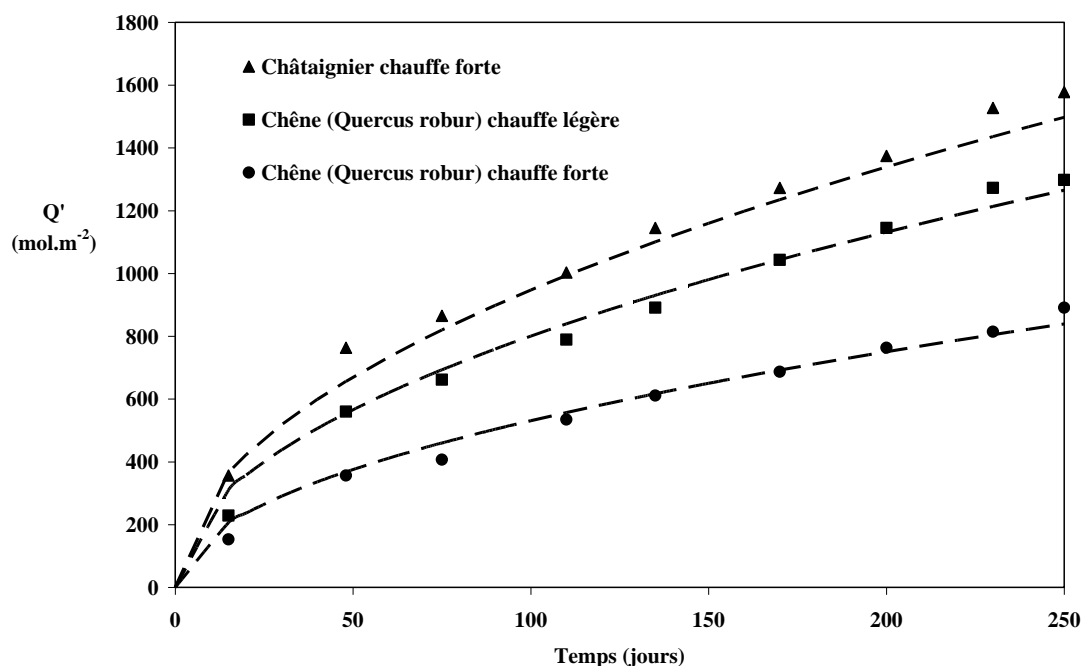


Figure 11 : flux expérimentaux (points) et modélisés (lignes discontinues) des composés phénoliques du bois de châtaignier et du bois de chêne pour deux chauffes [3].

La capacité d'un composé à se déplacer dans un pore peut être estimée à l'aide d'une relation dépendant de la molécule et du capillaire. Lors du déplacement d'une molécule dans un capillaire rempli d'un gaz dilué, si la taille de la molécule est suffisamment petite devant le diamètre du capillaire, les collisions avec la paroi sont alors peu probables et la diffusion est limitante. Pour de faibles valeurs de pressions, le coefficient de diffusion de Knudsen est établi à la température T pour un composé de masse molaire M présent dans un pore de diamètre d' exprimé en cm : $D = 4,850 d' (T/M)^{1/2}$ ([4]).

Dans le cas où le capillaire est rempli de liquide, en plus des collisions avec la paroi, des chocs intermoléculaires peuvent avoir lieu et le coefficient de diffusion est exprimé par la loi de Rankin : $D/D^0 = 1 + 9/8 \lambda \ln \lambda - 1,54 \lambda + 0,5 \lambda^2$ ([4]) où λ est le rapport entre le diamètre de l'espèce diffusant et le diamètre du pore, et D^0 est le coefficient de diffusion binaire exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le diamètre de la molécule d'eau est estimé à 25 nm et celui de la molécule d'éthanol à 44 nm.

Les coefficients de diffusion trouvés dans la bibliographie, déterminés expérimentalement ou calculés de manière semi-empirique sont répertoriés dans le tableau 1 :

Type de détermination ([ref])*	Composé(s)	Coefficient de diffusion (cm ² .s ⁻¹)
Consume V _{consume} =1L/mois	100% d'éthanol	3.10 ⁻⁶
	12% d'éthanol 88% d'eau	4.10 ⁻⁷
Consume V _{consume} =2L/mois	100% d'éthanol	6.10 ⁻⁶
	12% d'éthanol 88% d'eau	8.10 ⁻⁷
Expérimental [2]	dioxygène dans le sens longitudinal à 15% d'humidité	1,3.10 ⁻⁴
	dioxygène dans le sens longitudinal à 40% d'humidité	6,9.10 ⁻⁴
	dioxygène dans le sens radial à 40% d'humidité	3,2.10 ⁻⁵
Expérimental Composés phénoliques dans le vin [3]	Châtaignier chauffe forte	7,0.10 ⁻⁸
	Chêne (<i>Quercus robur</i>) chauffe légère	5,0.10 ⁻⁸
	Chêne (<i>Quercus robur</i>) chauffe forte	2,2.10 ⁻⁸
Expérimental Composés phénoliques dans le brandy [3]	Châtaignier chauffe forte	1,0.10 ⁻⁷
	Châtaignier chauffe moyenne	3,0.10 ⁻⁷
	Chêne (<i>Quercus robur</i>) chauffe forte	2,5.10 ⁻⁸
	Chêne (<i>Quercus robur</i>) chauffe moyenne	1,5.10 ⁻⁷
Théorique Chapman-Enskog [4]	Dioxygène dans l'eau	2,1.10 ⁻⁵
	Ethanol dans l'eau	0,84.10 ⁻⁵
	Ethanol dans l'air	0,12
	Eau dans l'air	0,22
Théorique Knudsen [4]	Composé dans un pore rempli de gaz	$D = 4,85 d' (T/M)^{1/2}$
Théorique Rankin [4]	Composé dans un pore rempli de liquide	$D/D^o = 1+9/8 \lambda' \ln \lambda' - 1,54 \lambda' + 0,5 \lambda'^2$

Tableau 1 : valeurs théoriques et expérimentales des coefficients de diffusion utilisables pour le transport dans le bois.

Les résultats de l'étude de Siau mentionnés dans la **section I.2** du chapitre I montrent qu'en se basant sur la loi de Rankin, le diamètre des ponctuations (6 μm) ne limite pas la diffusion des composés de faible diamètre. En revanche les membranes des ponctuations présentent des micropores de l'ordre de 5 à 170 nm de diamètre qui sont des obstacles importants au passage des molécules de petite taille comme l'eau ou l'éthanol. Le transfert de matière par diffusion au travers des douelles dépend donc fortement de la microstructure du bois. Le coefficient de diffusion tient théoriquement compte de ces variations car il est valide dans un milieu donné.

II.2.Profils de concentration de composés au travers du bois

Suite à l'estimation des valeurs des coefficients de diffusion déterminées à partir de données expérimentales ou recueillies dans la bibliographie pour différents composés, quelques profils de concentration sont présentés dans cette section. Ils sont basés sur la résolution de la deuxième équation de Fick, pour des douelles de 27mm d'épaisseur ; les conditions limites propres à chaque composé étudié permettent d'aboutir à l'**équation (I.2-1) du chapitre II**. Chaque profil de concentration est tracé à différents instants en utilisant les valeurs de coefficients de diffusion dans un milieu donné soit pour un composé unique soit une moyenne pour un mélange binaire. Dans le modèle théorique pour la diffusion linéaire semi-infinie, l'interface bois est considérée plane au niveau local, et le modèle appliqué au cas d'une barrique n'est valide que pour des temps de diffusion relativement courts où la concentration loin de l'interface est supposée nulle. Au-delà d'un certain temps, le régime transitoire laisse place à un régime stationnaire et le profil de concentration du composé est théoriquement linéaire au travers de la douelle pour des temps supérieurs.

Pour toutes les courbes présentées dans cette section, l'épaisseur choisie pour la douelle est 27mm, la phase liquide (le vin) est représentée à gauche et la phase gazeuse (air ambient) à droite. Lorsque l'origine de l'axe des abscisses est placée à gauche, elle représente l'interface bois-vin et lorsqu'elle est située à droite, elle correspond soit à l'interface bois-air ambient, soit à l'interface bois-vin.

Il faut remarquer sur les profils à l'état stationnaire que les valeurs des concentrations en eau et en éthanol ne sont pas nulles. Les valeurs ont été choisies arbitrairement et dépendent de la surface du bois et de son coefficient d'émission de surface.

a. L'éthanol

En supposant que la consume n'est constituée que d'éthanol, il est possible de déterminer des coefficients de diffusion correspondant à différents volumes de consume, comme indiqué dans le tableau 4 :

Consume composée d'éthanol (L)	Coefficient de diffusion dans le bois de chêne ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
0,5	$2,0.10^{-7}$
1,0	$4,0.10^{-7}$
2,0	$8,0.10^{-7}$

Tableau 4 : coefficients de diffusion de l'éthanol calculés pour différents volumes de consume.

Les profils de concentration au travers des douelles au bout de 24h sont reportés dans la figure 13 :

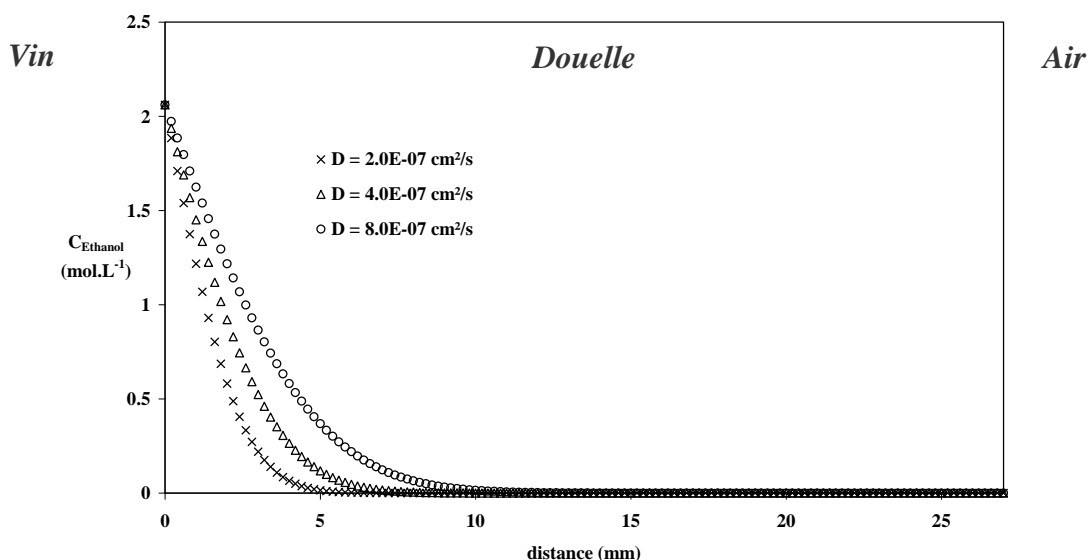


Figure 13 : profils de concentration de l'éthanol au travers de la barrique à 1 jour.

La diffusion de l'éthanol est rapide étant donné qu'au bout d'une journée le front des molécules d'éthanol atteint au moins 4, 5 et 7 mm pour des coefficients de diffusion respectifs de $2,0.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $4,0.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $8,0.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. La valeur du coefficient de diffusion entraîne aussi une variation importante du profil de concentration. Par exemple à une distance de 5 mm, le passage du coefficient de diffusion de $4,0$ à $8,0.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ triple la concentration en éthanol dans le bois.

Pour un coefficient de diffusion égal à $4,0.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, le profil de concentration de l'éthanol au cours du temps est représenté sur la figure 14 :

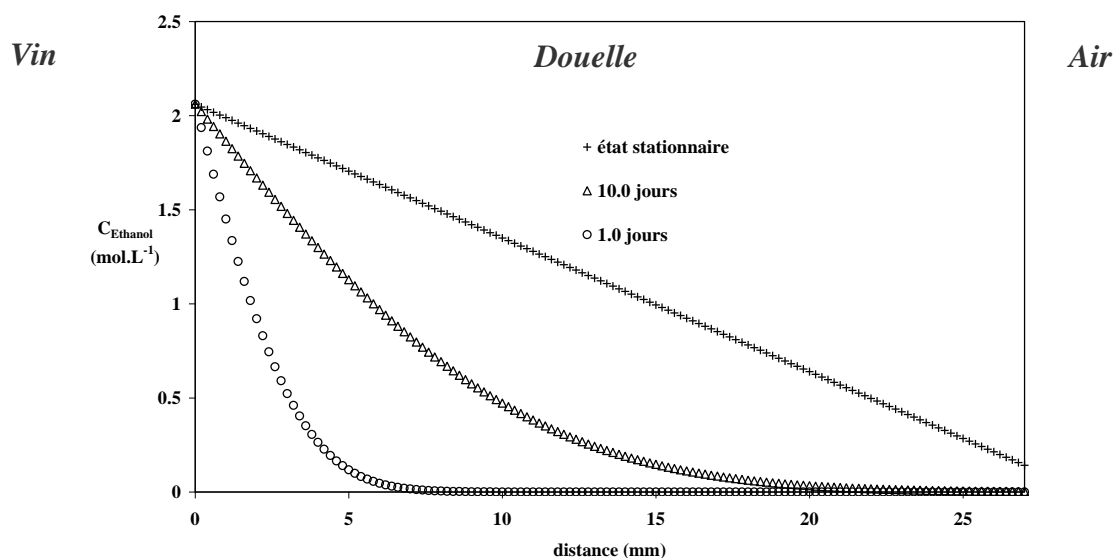


Figure 14 : profils de concentration de l'éthanol au travers des douelles à différents instants pour un coefficient de diffusion de $4.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Il semble que le régime stationnaire soit atteint au bout d'environ 40 jours ce qui est en accord avec l'étude expérimentale de Feuillat ([5]) qui rend compte d'une forte imprégnation de liquide pendant une phase transitoire de durée similaire. En pratique, la consume entraîne une variation plus ou moins faible du degré alcoolique ce qui signifie qu'elle est constituée en partie d'eau.

b. Le vin

La consume est supposée constitutive d'éthanol et d'eau dans des proportions équivalentes à celle du vin. Les coefficients de diffusion apparents calculés pour quelques valeurs de consume sont reportés dans le tableau 5 :

Consume composée de vin (L)	Coefficient de diffusion dans le bois de chêne ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
0,5	$2,5.10^{-8}$
1,0	$5,0.10^{-8}$
2,0	$1,0.10^{-7}$

Tableau 5 : coefficients de diffusion apparents du vin calculés pour différents volumes de consume.

Sur le même modèle que l'éthanol, les profils de concentration du vin au travers des douelles au bout de 7 jours sont reportés sur la figure 15 :

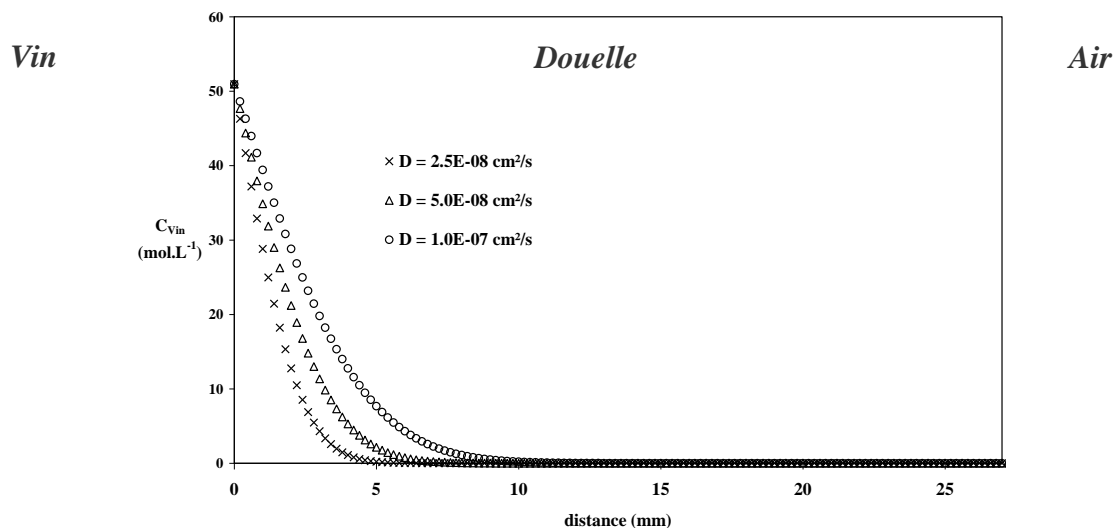


Figure 15 : profils de concentration du vin au travers des douelles au bout de 7 jours.

Les profils de concentration du vin déterminés à 7 jours sont superposables aux profils correspondant à l'éthanol au bout de 1 jour seulement. Cette comparaison met en évidence la nécessité de connaître à la fois le gradient de concentration mais aussi la composition de la consume pour pouvoir déterminer plus précisément le coefficient de diffusion de chaque composé et mieux rendre compte des phénomènes de transfert de matière.

Pour un coefficient de diffusion égal à $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, les profils de concentration du vin à différents instants sont représentés sur la figure 16 :

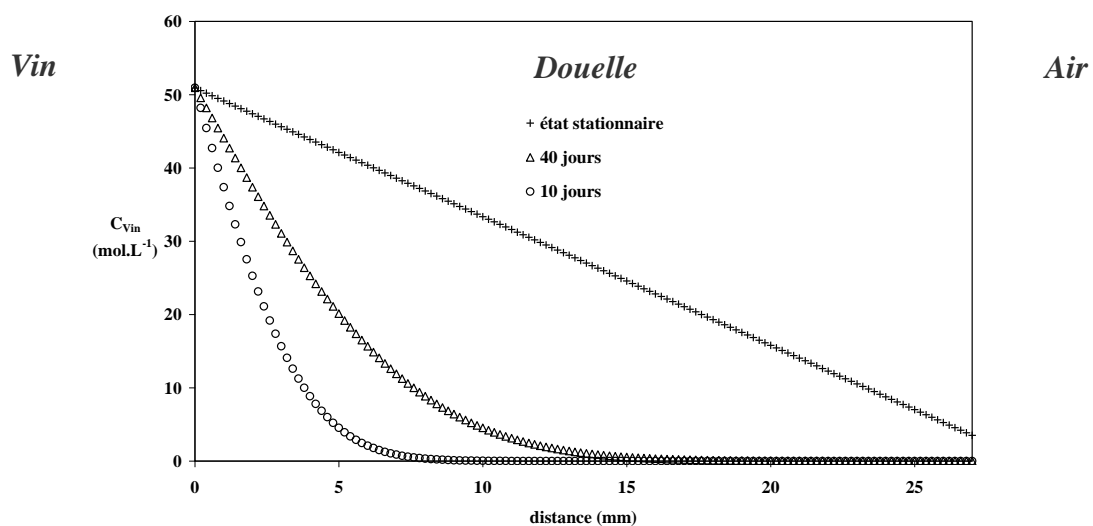


Figure 16 : profils de concentration du vin au travers des douelles à différents instant pour un coefficient de diffusion de $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le front d'imprégnation est d'environ 15mm au bout de 40 jours, ce qui correspond à une valeur de l'épaisseur d'imprégnation du vin supérieure à celle constatée sur les douelles, approximativement égale à 5 mm. L'état stationnaire est atteint au bout de dix mois pour le modèle considéré alors qu'en pratique, la valeur de la consome devient constante quelques mois seulement après l'entonnage. Le modèle proposé rend donc compte de manière approximative des phénomènes de diffusion au travers des douelles. En réalité il semble que le transfert de matière ne se résume pas à un simple modèle de transfert limité par la diffusion et des théories plus complexes ont été établies pour rendre compte des échanges dans le cas d'une barrique ([6]), lors du séchage du bois ([7]), ou plus généralement dans un milieu poreux avec une réaction chimique couplée ([8]). Des méthodes physico-chimiques font toutefois défaut pour la caractérisation du bois afin d'alimenter les modèles mathématiques développés. Il semblerait déjà très utile de déterminer les coefficients de diffusion de l'eau et de l'éthanol dans le bois de chêne en recueillant les quelques données nécessaires à leur calcul : volume de la consome, composition de la consome, température du chai, taux d'humidité relative et vitesse de l'air. Une mesure préalable de la masse volumique, de la porosité et de l'indice ϕ du bois constitutif de ces mêmes barriques peut s'avérer intéressante pour établir une relation empirique avec les coefficients de diffusion.

c. Dioxygène dans l'air

Le dioxygène de l'air ambiant, dont le diamètre est 1nm, rentre dans la barrique par les mêmes voies empruntées par l'eau et l'éthanol mais dans le sens inverse. Le dioxygène peut entrer facilement dans les ouvertures des capillaires aux extrémités des douelles ou au travers des micropores des ponctuations. Le coefficient de diffusion du dioxygène dans l'air est de $0,18 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et le profil de concentration à 0,15 s est représenté sur la figure 17 :

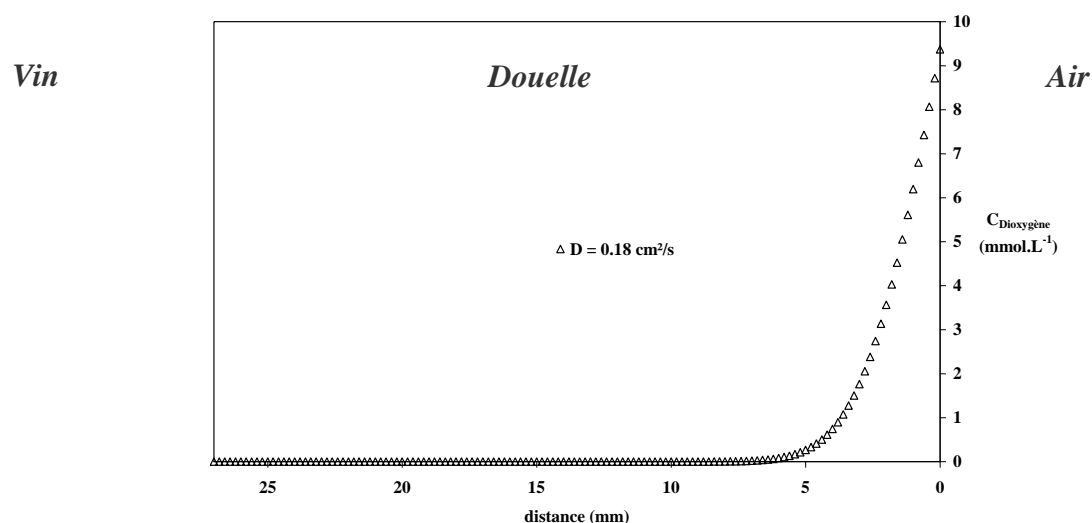


Figure 17 : profil de concentration du dioxygène dans l'air au bout de 0,15s.

En un temps très court égal à 0,15 s, le front du profil de concentration du dioxygène atteint une distance supérieure à 5 mm ce qui met clairement en évidence le fait que le transport par diffusion dans les pores remplis de gaz est rapide.

Quelques profils de concentration sont placés dans la figure 18 pour un coefficient de diffusion de $0,18 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et différents instants :

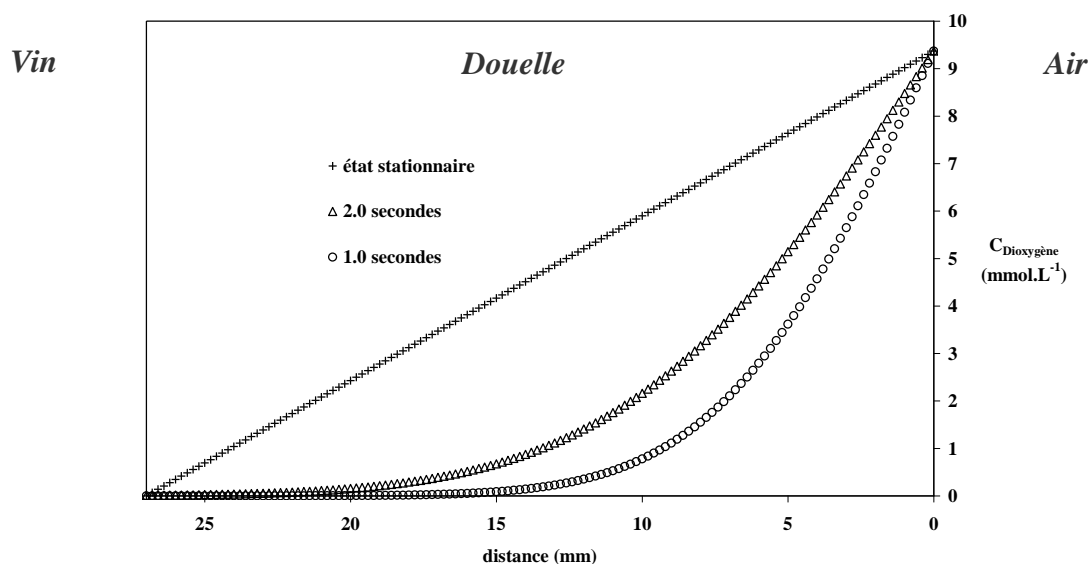


Figure 18 : profils de concentration du dioxygène dans l'air à différents instants pour un coefficient de diffusion de $0,18 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le profil de concentration du dioxygène progresse très rapidement dans l'air sur la distance correspondant à l'épaisseur d'une douelle et atteint l'état stationnaire en quelques secondes. L'alimentation en dioxygène nécessaire à l'élevage d'un vin ne semble donc pas être limitée par sa diffusion dans les capillaires remplis de gaz.

d. Dioxygène dans l'eau

Comme indiqué dans le chapitre III, l'eau est présente dans le bois sous trois formes : liée, libre et gazeuse en équilibre pour la pression de vapeur saturante. Le transport du dioxygène est donc complexe au sein d'un capillaire plus ou moins saturé en eau. Le transport du dioxygène dans l'eau, est régi par la diffusion, avec un coefficient de diffusion de $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le profil de concentration à 4 heures est représenté sur la figure 19 :

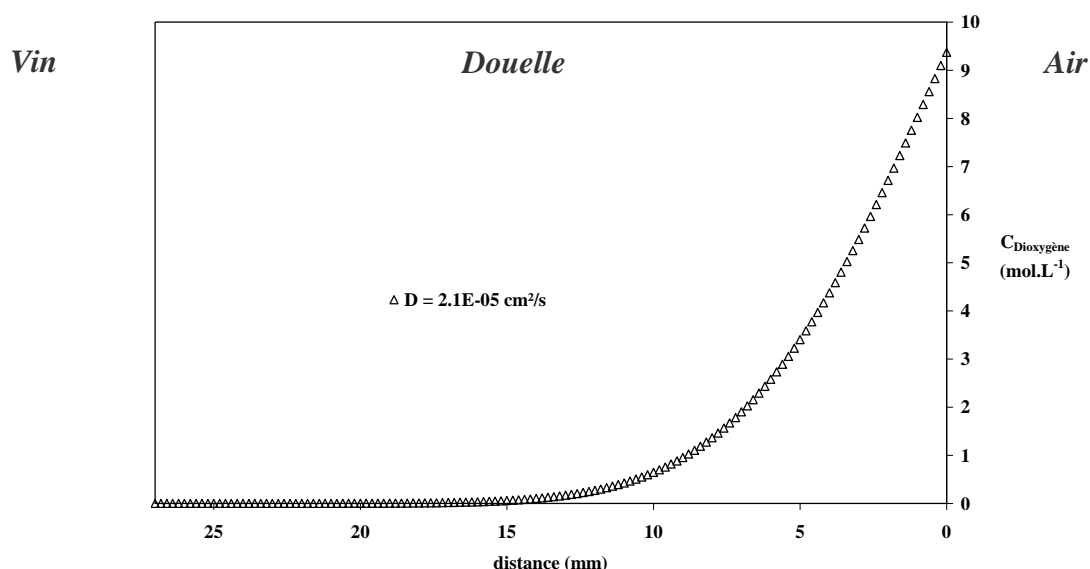


Figure 19 : profil de concentration du dioxygène dans la vapeur d'eau au bout de 4 heures.

La vitesse de diffusion du dioxygène dans l'eau est lente par rapport à sa diffusion dans la phase gazeuse. Les pores imprégnés de liquide ralentissent davantage la progression du dioxygène dissous à cause de la tortuosité du milieu. La détermination des coefficients de diffusion de l'eau et de l'éthanol au sein de la barrique peut fournir des valeurs proches du coefficient de diffusion du dioxygène dans le bois, il est alors possible de déterminer la quantité d'oxygène consommée par le vin dans une barrique.

La quantité d'oxygène cumulée dans la barrique au cours du temps est donnée par l'équation (I.2-3) du chapitre II. Dans le cas d'une barrique de 225L, la concentration de dioxygène est représentée dans la figure 20 :

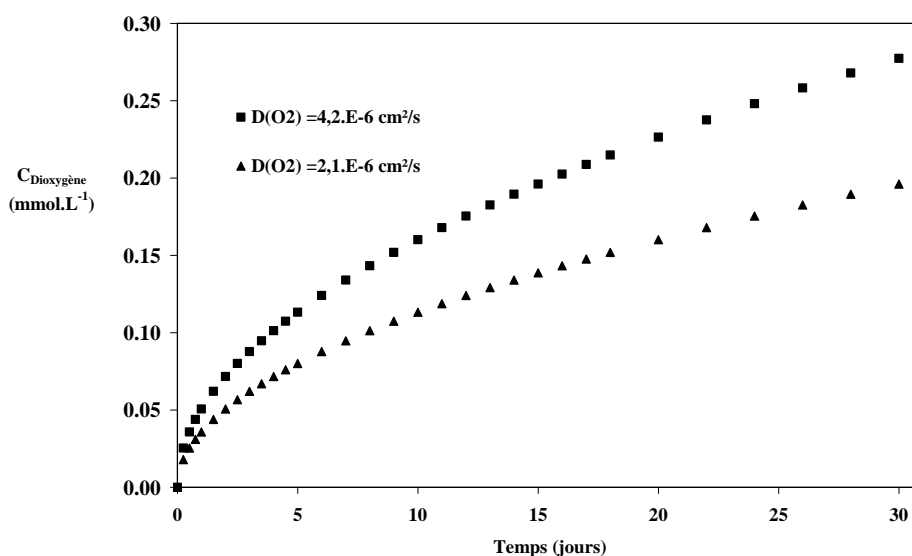


Figure 20 : concentration en dioxygène dans une barrique de 225L en l'absence de réaction chimique.

L'élevage d'un vin présentant une forte demande en oxygène pourra être dirigé vers une barrique pour laquelle le coefficient de diffusion de l'oxygène est élevé. A l'inverse, un vin blanc sensible à l'oxydation sera placé dans une barrique pour laquelle le coefficient de diffusion du dioxygène est faible. La méthode de mesure de porosité mise en place préalablement à l'élevage, peut aider à la détermination du coefficient de diffusion du dioxygène au sein du bois.

e. Composés du bois

Les composés du bois formés pendant la chauffe des douelles, en surface ou sur une faible épaisseur, peuvent être dissous dans le vin et diffuser au sein de la barrique. Les profils de concentration sont tracés pour différents coefficients de diffusion au bout de deux jours comme indiqué dans la figure 21 :

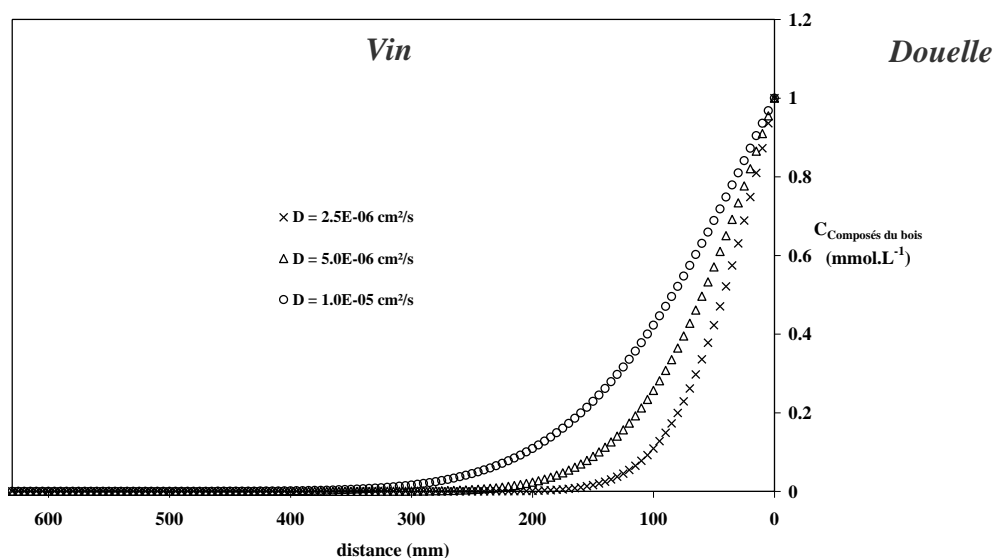


Figure 21 : profils de concentration des composés du bois dans le vin à 3 mois.

Les composés du bois présents en surface sont dissous dans le vin et diffusent au sein du vin pour pallier le gradient de concentration entre la surface des douelles et le vin. Il est possible de se rendre compte, grâce à l'exemple présenté, que l'hypothèse de diffusion semi-infinie est valide. La concentration d'un composé libéré par le bois varie, pour un temps donné, en fonction de la distance à la surface.

Sur la figure 22, il est possible d'estimer la quantité d'un composé du bois dissous dans le vin :

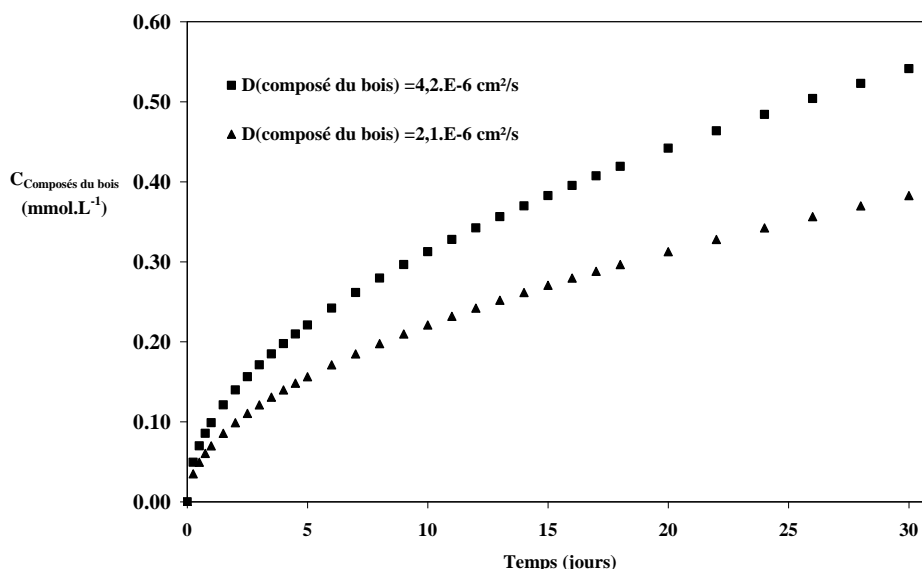


Figure 22 : concentration d'un composé du bois dans une barrique de 225L au cours du temps en l'absence de réaction chimique.

L'homogénéisation du vin contenu dans la barrique est un phénomène rapide devant la libération des molécules en solution. Ce phénomène dépend tout de même de la nature et de la taille des composés. Ainsi le furfural, un composé formé pendant la chauffe des douelles, diffusera plus rapidement que les coumarines dont le poids moléculaires est plus important.

III. Adsorption

Pendant l'élevage en barrique, l'augmentation de la complexité aromatique du vin est le résultat des transferts aromatiques à l'interface bois-liquide. Pendant cette période, les arômes dus à la fermentation diminuent, tandis que ceux qui proviennent du bois de chêne augmentent ([9, 10]).

Parmi les nombreuses molécules qui peuvent être extraites du bois de chêne, une quinzaine est directement corrélée aux propriétés organoleptiques du vin (en particulier l'eugénol, les *cis*- et *trans*- β -méthyl- γ -octalactone). A l'inverse, des odeurs désagréables peuvent apparaître, causées par l'éthylphénol et l'éthylgâïacol libérés par le bois et surtout produits par l'action de levures comme *Brettanomyces* ([9, 10]).

L'extraction des composés du bois dépend de la concentration interne des molécules, du temps de contact entre le vin et le bois, de la structure du bois et des coefficients de diffusion des molécules à l'intérieur du matériau poreux. L'opération de séchage et les transformations thermiques lors de la confection de la barrique conditionnent la nature des molécules de surface ([11]).

Comme tout matériau solide, le bois peut être également le siège de phénomènes d'adsorption. Ceci explique par exemple, l'augmentation de la limpidité des vins dans les premiers temps de contact avec le bois de la barrique. L'adsorption de l'eau joue en particulier un rôle prépondérant dans le séchage. Il existe également de nombreuses applications de l'adsorption de molécules sur le bois dans le domaine environnemental pour diminuer les seuils de pollution ([12, 13]). C'est notamment le cas de l'adsorption d'hydrocarbures aromatiques et de composés organiques lipophiles.

Les premiers travaux sur le phénomène d'adsorption en œnologie ont consisté à étudier l'interface entre du bois de chêne utilisé pour la fabrication des barriques et différents alcools aromatiques et terpéniques, des esters éthyliques et des aldéhydes. Sur la base de bilans matière effectués sur la solution avant et après l'adsorption, ce phénomène d'adsorption apparaît général et très marqué pour le linalol et l'octanoate d'éthyle ([14]).

Les études ont été étendues aux éthyl esters et au benzaldéhyde en prenant en compte quelques composés du vin comme le glycérol et l'éthanol. Les composés aromatiques s'adsorbent indépendamment les uns des autres, à l'exception du 2-phényl éthanol et du benzaldéhyde, pour lesquels un phénomène de synergie apparaît. Les levures affectent également la répartition des composés aromatiques entre le vin et le bois ([15]).

Plus récemment l'influence de la solubilité et de la température sur les équilibres et les vitesses d'adsorption a été analysée. Dans tous les cas les équilibres d'adsorption sont atteints en 6 ou 7 jours, les coefficients de partage entre le bois et un vin modèle ont été déterminés. Il a été mis en évidence qu'une élévation de la température favorise le phénomène d'adsorption, ce qui semble en contradiction avec le caractère exothermique du phénomène ([16]).

Dans les trois travaux précédemment cités, les isothermes d'adsorption sont présentées comme des relations entre les concentrations massiques des molécules dans le vin et dans le bois. Il n'est donc pas possible d'exprimer les résultats en termes de concentrations superficielles ou de taux de recouvrement.

La publication la plus récente ([17]) porte sur l'évolution des concentrations de polyphénols d'intérêt œnologique (anthocyanes monomériques, catéchine, épicatechine, acide gallique, trans-resvératrol) en présence de bois de chêne. A l'équilibre les vitesses de disparition les plus grandes ont été obtenues avec les anthocyanes monomériques et le trans-resvératrol. Dans le cas des anthocyanes, la vitesse de disparition est indépendante de leur nature.

L'approfondissement des cinétiques d'adsorption qui a été faite avec la malvidine-3-glucoside et le trans-resvératrol, conduit à distinguer deux régimes cinétiques avec une vitesse

importante pendant les deux premiers jours et des vitesses plus faibles ensuite, ce qui suggère l'existence d'un phénomène de diffusion.

L'ensemble de ces résultats nous a incités à adapter au problème de l'adsorption des molécules du vin sur le bois le modèle développé par Delahay et Trachtenberg sur le couplage entre un phénomène de diffusion unidirectionnel semi-infini et une réaction d'adsorption régie par l'isotherme de Langmuir linéarisée. Les hypothèses et les principales équations ont été rappelées au chapitre I.

L'équation finale, de la forme $\frac{\Gamma}{\Gamma_e} = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{k'^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{Dt}{k'^2}}\right)$ donne le taux de

recouvrement de l'espèce adsorbée en fonction du temps de contact. Les deux paramètres sont le coefficient de diffusion de l'espèce dans le liquide et la constante k' qui relie la concentration d'espèces adsorbées à la concentration en solution à la surface du bois.

Grâce aux détails expérimentaux de la publication ([17]) et à la description géométrique des systèmes utilisés, il a été possible d'estimer la constante k' après le calcul des surfaces d'échange, la détermination des concentrations superficielles et le bilan des espèces en solution.

La figure 19 montre un exemple de calcul du taux de recouvrement en fonction du temps en utilisant quelques valeurs de la publication [17] pour l'adsorption du trans-resvératrol sur du bois de chêne.

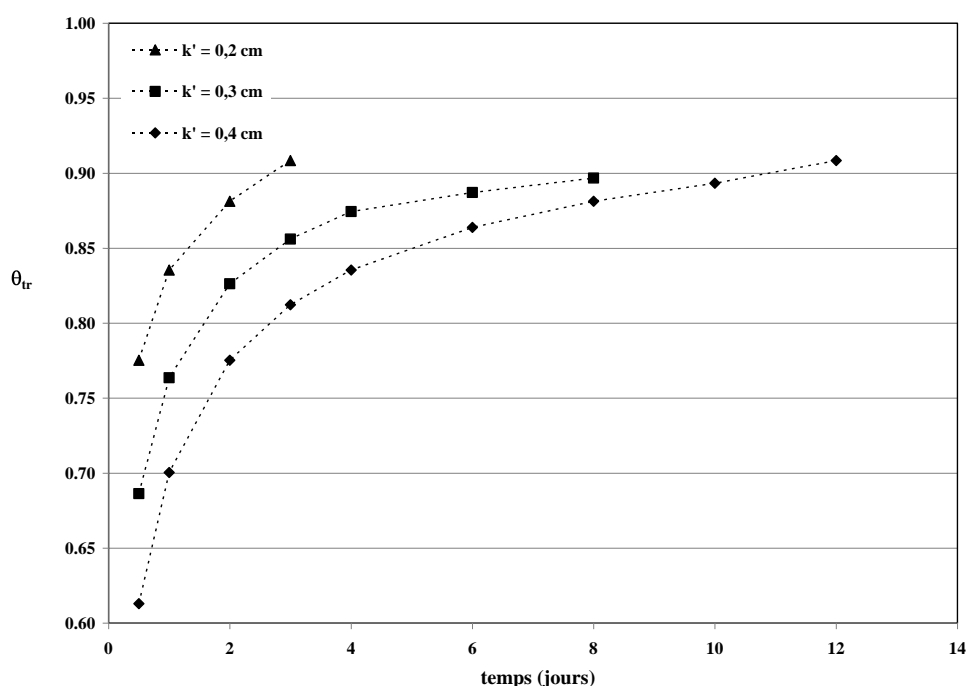


Figure 19 : taux de recouvrement θ_{tr} du trans-resvératrol pour différentes valeurs de la constante k' . $D=5,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

L'atteinte d'un taux de recouvrement maximal dépend tout naturellement de la valeur de k' mais on constate qu'il est souvent atteint en cinq jours, conformément aux données de la bibliographie.

Très récemment, une nouvelle publication ([18]) traite de l'adsorption des composés phénoliques par les différentes molécules du bois. Les résultats essentiels montrent que la cellulose et l'hémicellulose adsorbent tous les composés phénoliques étudiés sans distinction apparente. La lignine, quant à elle, montre une sélectivité parmi ces composés. En fait, le modèle utilisé par les auteurs pour rendre compte des résultats expérimentaux, est basé sur l'application de la deuxième loi de Fick pour la diffusion des molécules à travers une membrane semi-perméable qui ne semble pas très judicieux pour rendre compte de stricts phénomènes d'adsorption mais plutôt de phénomènes de sorption.

IV. Mesures de mouillabilité

Plusieurs études de mesures d'angle de contact, en mode dynamique ([19]) ou statique ([20, 21]), réalisées sur le bois ont permis de mettre en évidence les précautions à prendre pour ce type de mesure et les spécificités liées à ce matériau pour choisir des conditions opératoires adéquates.

Parmi les différents paramètres, certains sont associés à la mesure : température, liquides utilisés, temps de prise de la photo, volume de la goutte, et d'autres à l'échantillon : état de surface, porosité, orientation des fibres sur la surface.

IV.1. Angles de contact

a. Etude des merrains

-Influence du temps de séchage

Des merrains stockés pendant 4,5mois, 16mois, 24,5mois et 48mois sur le parc à bois ont été étudiés. Pour chaque liquide, les dépôts de gouttes ont été effectués sur trois échantillons prélevés sur la longueur du merrain. Les résultats sont présentés sur la figure 20.

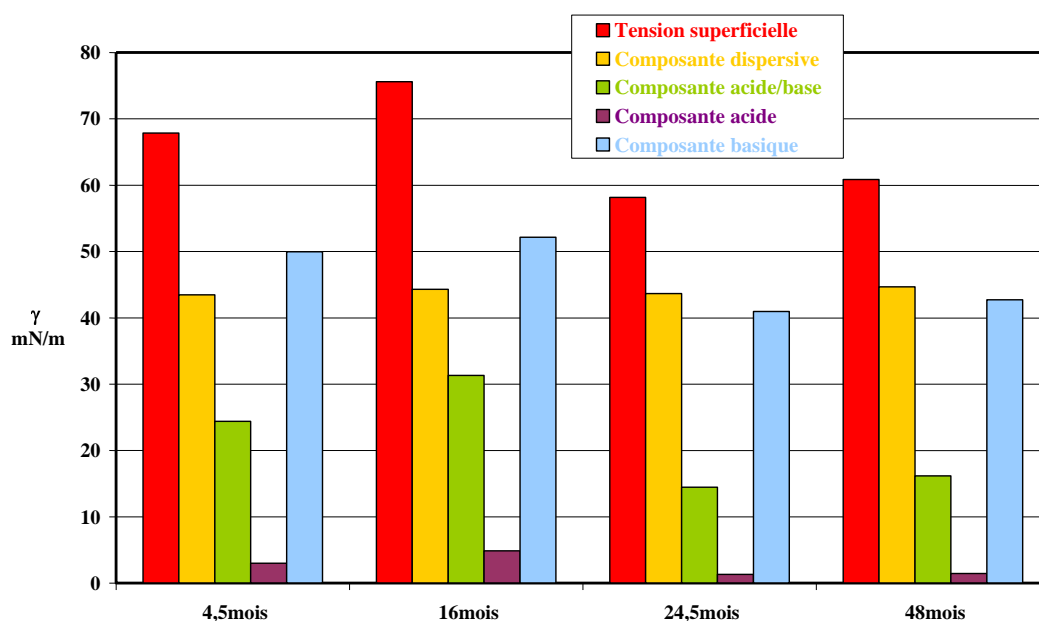


Figure 20 : composantes de la tension superficielles de merrains à différents temps de séjour sur parc.

Ces premiers résultats présentent des ordres de grandeurs similaires à ceux observés dans la bibliographie dans les études sur le bois de chêne, notamment pour la composante basique qui est généralement plus importante que la composante acide ([19, 21]). La comparaison reste toutefois relative car les résultats varient beaucoup avec la méthode théorique exploitée ([20]) pour la détermination des composantes et avec les conditions opératoires.

En plus de l'évolution des composantes de la tension superficielle du bois après la préparation de sa surface, l'étude de Wålinder ([22]) suggère que les composés extractibles influencent notablement les mesures d'angle de contact. Les mesures seront par la suite réalisées sur des échantillons avant et après macération afin d'étudier l'influence des extractibles sur les propriétés de surface du bois.

-Influence du mode de séchage et des extractibles

Trois modalités de séchage des merrains stockés pendant 24 mois sur parc ont été étudiées : à l'abri noté AB, à l'air libre noté AL et à l'air libre complémenté d'un arrosage régulier pour maintenir les merrains au-delà de 30% d'humidité, noté AR.

Trois positions dans la pile ont été étudiées : haut (H), milieu (M), bas (B) ; avec trois merrains par position. Pour chaque merrain, un échantillon a été prélevé à trois endroits sur la longueur du merrain. Les résultats sont présentés sur les graphes de la figure 21 :

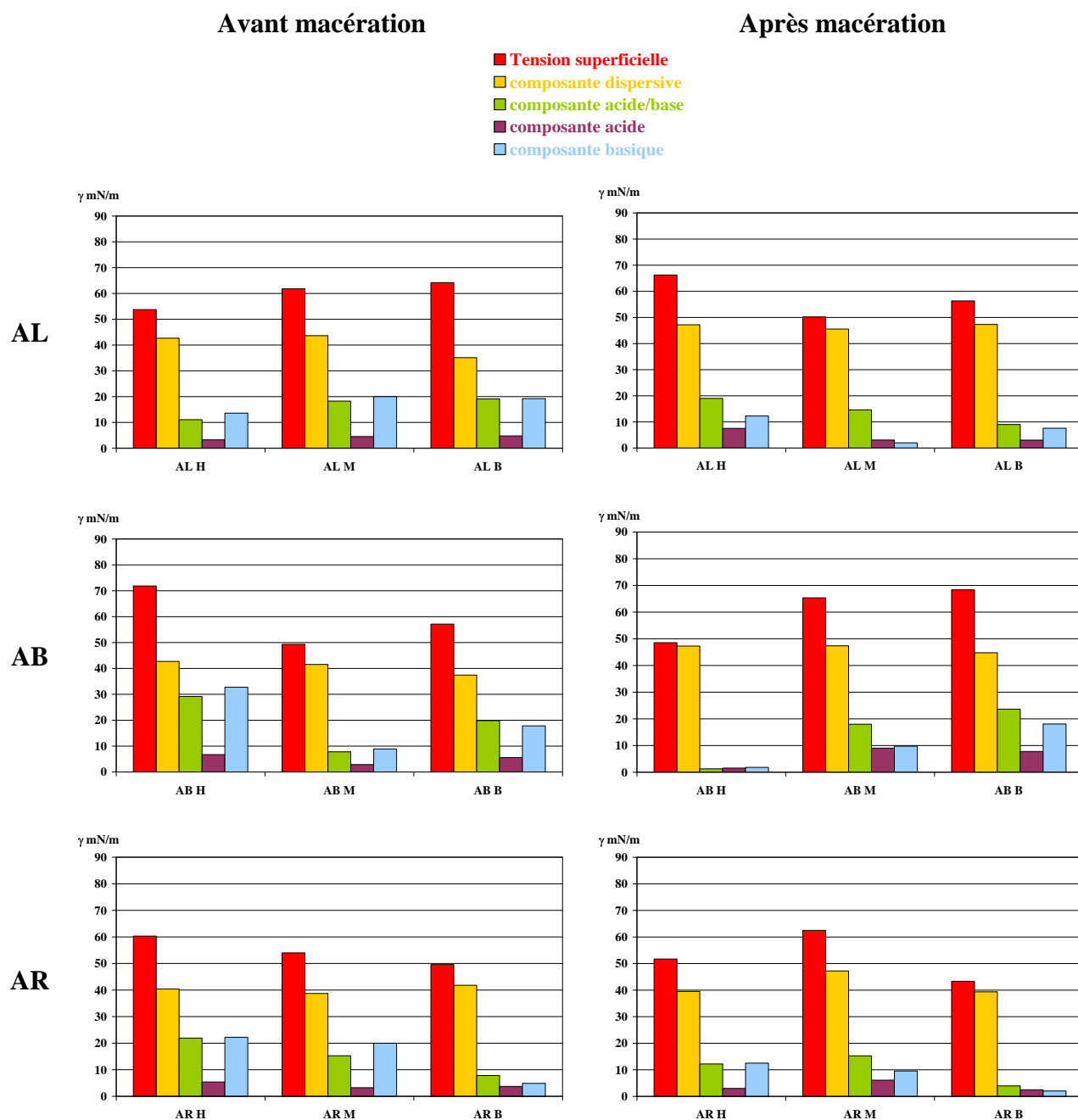


Figure 21 : composantes de la tension superficielles de merrains, avant et après macération, ayant subi différents modes d'arrosage ou de séchage.

La macération semble légèrement augmenter la composante dispersive des merrains pour les trois modes de séchage. Elle a aussi pour conséquence de fréquemment diminuer la composante basique ce qui s'explique par la dissolution des extractibles dans le macérat. Les composés extractibles sont majoritairement pourvus de groupements carbonyles et/ou hydroxyles et peuvent donc partager leurs doublets électroniques.

La variabilité de la tension superficielle suivant la hauteur de pile est plus importante pour les merrains AB, avant et après macération, et pour les merrains AR après macération.

L'ensemble des résultats présenté dans cette partie montre une inhomogénéité intra et inter-échantillon étant donné la grande variabilité chimique du bois ([23, 24]), qui se répercute sur ses propriétés de surface. Le nombre restreint d'échantillons et la prise en compte de la variabilité du bois n'amèneront donc que quelques remarques générales qu'il sera nécessaire de confirmer par une étude sur un plus grand nombre de mesures.

b. Etude des douelles

-Effet de la chauffe

Trois douelles ayant subi les trois principaux types de chauffe ont été étudiées : moyenne (M), moyenne plus (M+) et forte (F). Pour chaque liquide, les dépôts de gouttes ont été effectués sur trois échantillons prélevés sur la longueur du merrain. Les résultats sont présentés sur la figure 22.

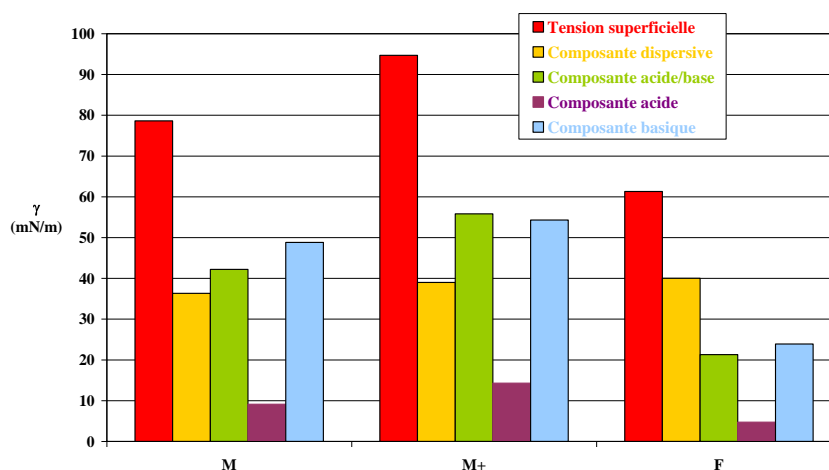


Figure 22 : composantes de la tension superficielle de douelles pour différents types de chauffe.

Les premiers résultats réalisés sur des douelles sont similaires aux résultats obtenus sur les merrains en ce qui concerne la composante basique supérieure à la composante acide. En outre, le passage de la composante basique par un maximum pour la chauffe M+ est en accord avec les travaux de Chatonnet qui a quantifié les composés formés durant le bousinage ([25]) et a observé le passage par un maximum de la quantité d'extractibles pour la chauffe moyenne. De même que pour les merrains, les mesures sont poursuivies en incluant l'étude de l'influence des composés extractibles.

-Influence des extractibles pour différents types de chauffe.

Quatre types de chauffe ont été étudiés : moyenne (M), moyenne plus (M+), forte (F) et grande chauffe (G). L'étude a porté sur trois douelles par chauffe, numérotées 1, 2 et 3. Chaque douelle a fait l'objet de dépôts de gouttes à trois endroits différents le long de la douelle, pour les trois liquides : eau, glycérol et diiodométhane. Les résultats sont rapportés dans les graphes de la figure 23 :

Avant macération

Après macération

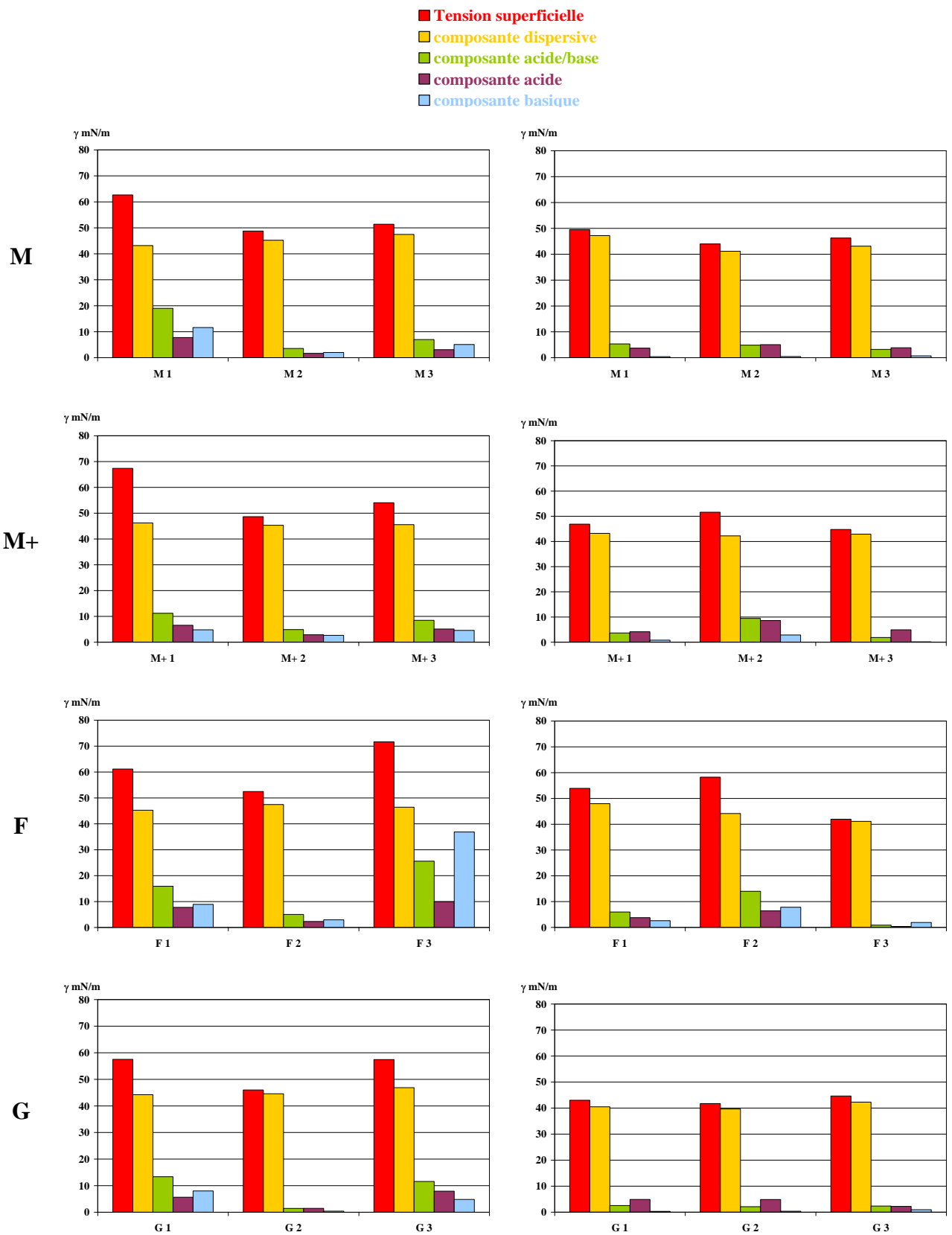


Figure 23 : composantes de la tension superficielles de douelles, avant et après macération, pour différents types de chauffes.

Les résultats obtenus avec ces douelles diffèrent de ceux déterminés à partir des merrains et des premières douelles, étant donné la faible composante basique qui, de surcroît, est souvent inférieure à la composante acide. De plus il n'apparaît pas de différence claire entre les composantes des différentes chauffeuses avec toutefois des valeurs légèrement plus élevées pour la chauffe M+.

Malgré ces incohérences avec les résultats précédents, il est intéressant de constater que la composante basique diminue voire disparaît quasi-systématiquement suite à la macération, ce qui n'est pas aussi net avec les merrains. L'intensité de la composante basique pourrait être liée à la présence des hémicelluloses ([26]) et à la présence de composés extractibles.

Les angles de contact mesurés pour les merrains macérés sont de l'ordre de 90° alors que pour les douelles macérées ils atteignent parfois 120°. L'augmentation du caractère hydrophobe du bois a souvent été observée ([27-29]) et son origine peut être justifiée par un réarrangement conformationnel des polymères du bois par une probable plastification du bois [30]. Les mesures d'angles de contact élevés avec l'eau impliquent que la racine carrée de γ obtenue est négative ce qui diminue la valeur de la tension superficielle totale ([31]).

Discussion sur les mesures d'angles de contact

Les résultats obtenus avec les mesures d'angles de contact réalisés sur des merrains et des douelles montrent que cette technique peut s'avérer bénéfique pour le monde de la tonnellerie quant à la compréhension des propriétés de surface du bois. Le modèle théorique exploité revêt un fort intérêt car il permet de remonter aux composantes acide-base de la surface du bois mais il a aussi certaines limites. L'approche acide-base de van Oss est critiquée car le modèle mathématique mis en place semble présenter quelques incohérences mais le concept n'est pas radicalement remis en cause ([32-34]). Une attention particulière doit donc être apportée aux conditions expérimentales, surtout avec l'eau dont la constante de dissociation peut déséquilibrer l'égalité supposée entre ses composantes acide et basique. Les résultats expérimentaux doivent aussi être traités avec rigueur afin de déceler les résultats aberrants.

Les mesures d'angles de contact sont relativement simples à appliquer mais elles nécessitent la mise en place d'un protocole rigoureux et la maîtrise des paramètres expérimentaux.

-Essais avec du vin

Trois échantillons de douelles de chauffe G : G1, G2 et G3, ont des caractéristiques de chauffe légèrement différentes et il est ici tenté de les discriminer avec les mesures d'angles de contact. Des mesures complémentaires avec un vin rouge sont aussi effectuées pour se placer directement dans les conditions de l'interface bois-vin. Les résultats sont présentés dans la figure 24 :

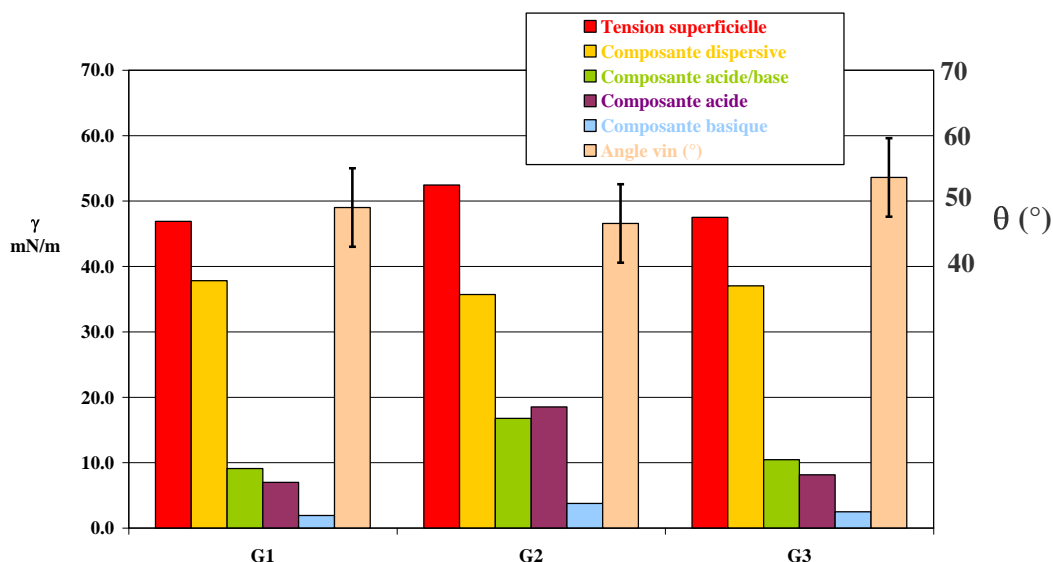


Figure 24 : angles de contact et composantes de la tension superficielle obtenues pour les surfaces de douelles de chauffe G.

Les composantes de la tension superficielle passent par un maximum avec la chauffe G2 alors que les chauffes G1 et G3 sont quasiment identiques. Il semble que les caractéristiques des chauffes G1, G2 et G3 soient trop proches pour pouvoir les discriminer clairement à l'aide de la mesure d'angles de contact. Les gouttes de vin forment des angles de 49 et 46° respectivement pour les chauffes G1 et G2 alors que la valeur est supérieure pour la chauffe G3 avec 53°.

IV.2. Ascension capillaire

a. Etude du sens d'imprégnation

Différentes éprouvettes ont été prélevées sur des douelles afin d'étudier l'imprégnation dans le sens tangentiel (**T**) et longitudinal (**L**). Pour cela, trois douelles de chauffes G dont les caractéristiques sont légèrement différentes ont été utilisées. Elles sont notées : **D1**, **D2** et **D3**. Pour chaque échantillon, le rayon apparent r_A de l'équation II-1 du chapitre II est ajusté pour que la courbe modélisée se superpose à la courbe expérimentale comme indiqué dans les figures 25, 26 et 27 :

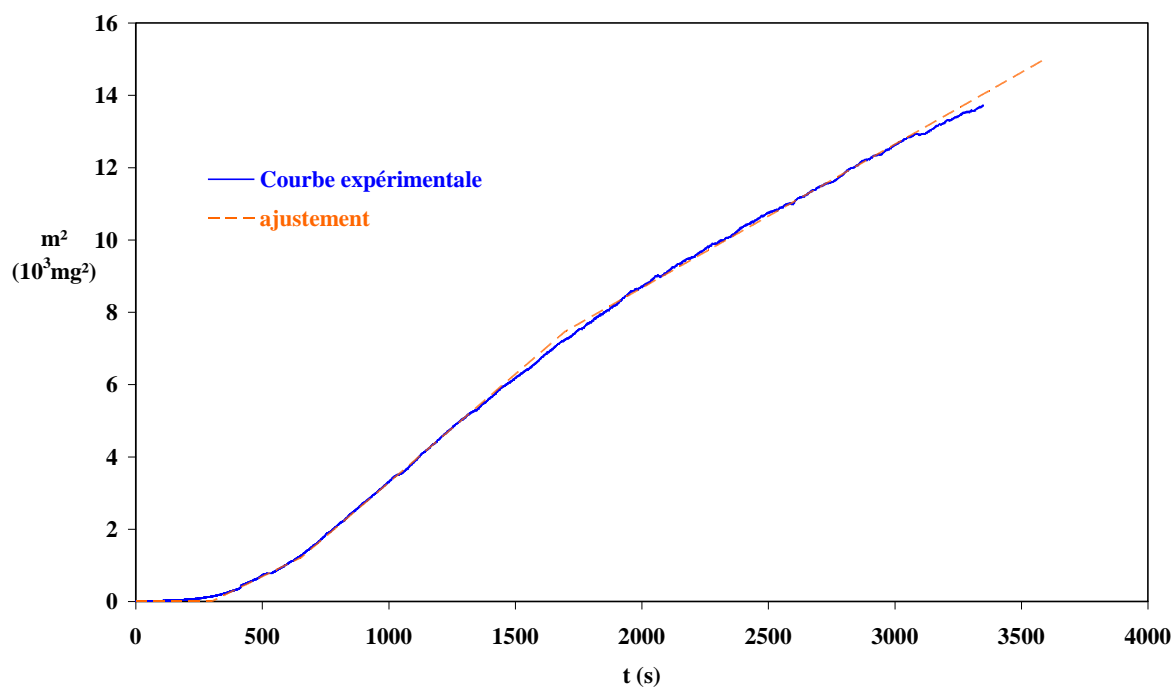


Figure 25 : courbes expérimentale et ajustée de l'évolution du carré de la masse en fonction du temps pour l'échantillon D1 L.

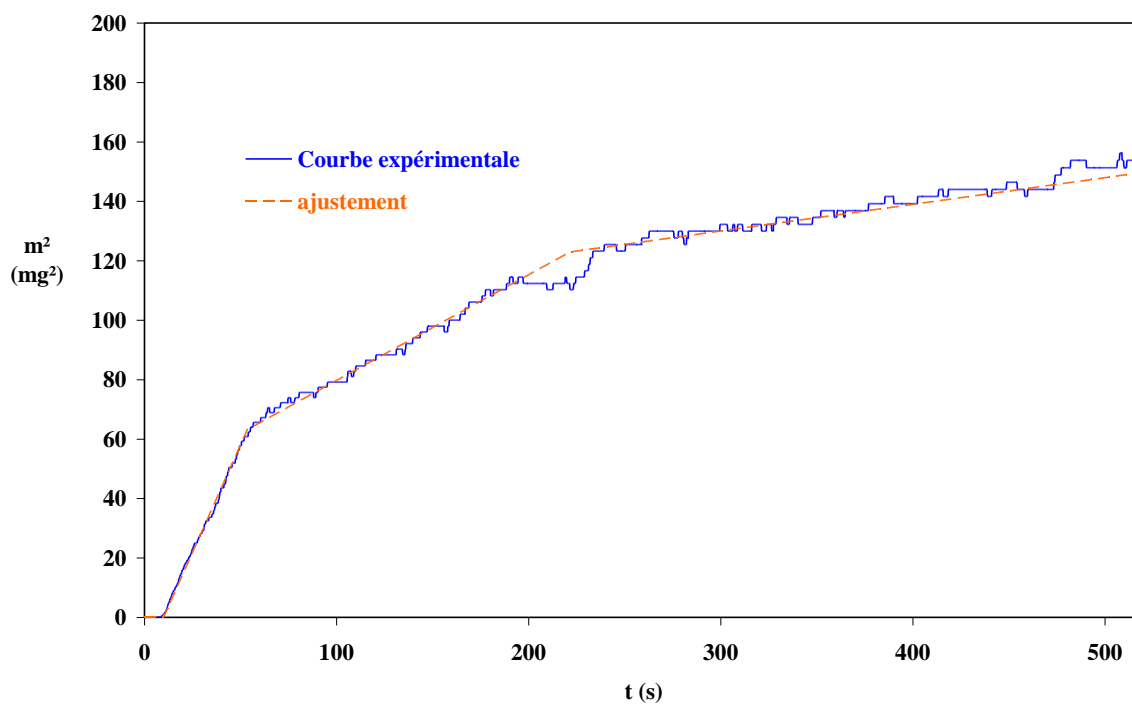


Figure 26 : courbes expérimentale et ajustée de l'évolution du carré de la masse en fonction du temps pour l'échantillon D2 L.

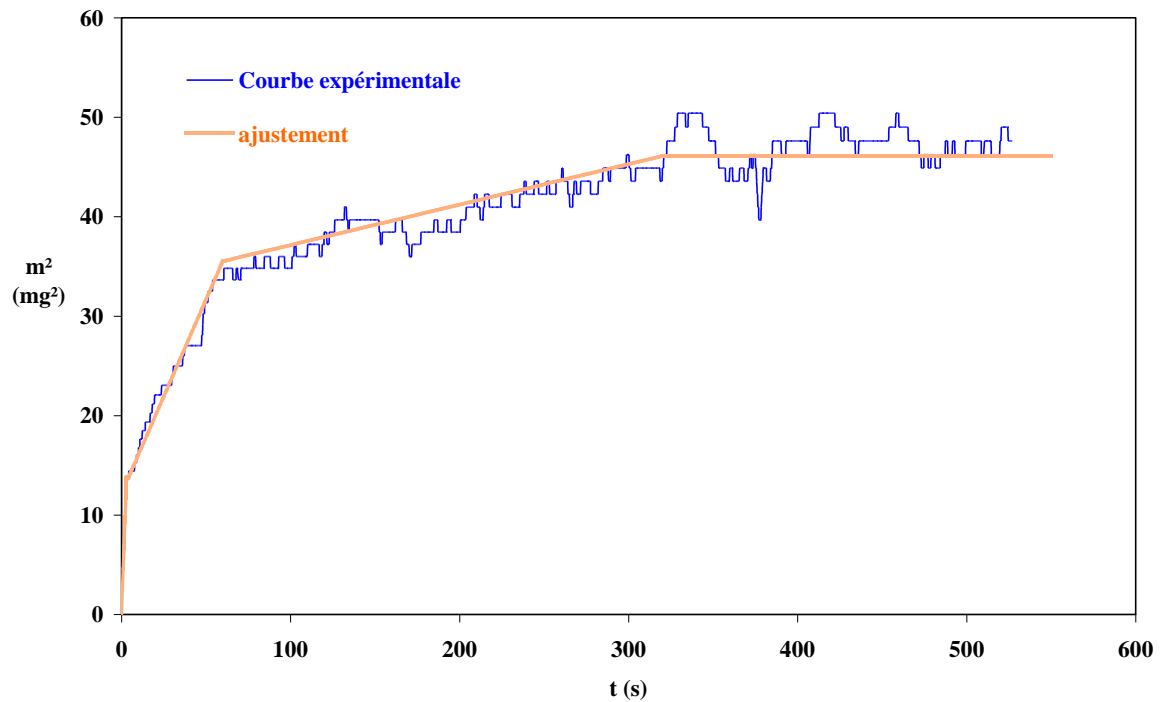


Figure 27 : courbes expérimentale et ajustée de l'évolution du carré de la masse en fonction du temps pour l'échantillon D3 T.

Un premier aperçu des courbes expérimentales rend compte de leur segmentation en plusieurs pentes ce qui montre que la taille des capillaires mis en jeu lors de l'imprégnation évolue le long du bois. Parmi ces variations, il arrive que la pente soit nulle ce qui va aussi dans le sens d'une montée capillaire fractionnée.

Le tableau ci-dessous renseigne sur la porosité ε déterminée pour les trois échantillons étudiés :

	Echantillon		
	D1 L	D2 L	D3 T
ε_1^0 (%)	0,36	0,2	0,04
ε_2^0 (%)	0,46	0,11	0,02
ε_3^0 (%)	0,39	0,06	0,01

Tableau 1 : détermination de la porosité transversale pour différents échantillons.

Les résultats mettent en évidence l'imprégnation segmentée le long de la douelle. Les mesures, bien qu'effectuées pour un sens d'imprégnation, montrent des résultats très faibles par rapport aux mesures de porosité déterminées avec l'hexadécane dans le paragraphe I de ce chapitre. Expérimentalement, l'imprégnation est visuellement observée sur le pourtour

extérieur de l'échantillon mais il semble que les capillaires internes ne soient pas imprégnés étant donné la très faible variation de masse pendant le temps de la mesure.

L'hexadécane étant un liquide totalement apolaire et la surface du bois polaire, une explication possible pourrait être la faible affinité du liquide avec la surface des capillaires. Il semble donc intéressant d'étudier la nature du liquide suivant deux paramètres : sa polarité et la valeur de sa tension superficielle.

b. Etude de la nature du liquide

Pour un même échantillon de douelle de chauffe moyenne, le suivi de l'imprégnation est fait dans le sens tangentiel avec trois liquides différents :

-l'hexadécane, liquide apolaire dont la tension de surface est faible et l'angle de contact est supposé égal à 0° .

-l'éthanol, liquide polaire dont la tension de surface est faible et l'angle de contact est considéré égal à 20° .

-l'eau, liquide polaire dont la tension de surface est forte et l'angle de contact est considéré être à 70° .

Les angles de contact pris en compte pour l'eau et l'éthanol correspondent à ceux obtenus en déposant des gouttes sur la surface des échantillons. Ils sont supposés égaux à ceux que font les deux liquides avec les parois intérieures des échantillons.

	Liquide		
	Hexadécane	Eau	Ethanol
ε_{h1} (%)	0,09	0,24	0,05
ε_{h2} (%)	0,1	0,26	0,07
ε_{h3} (%)	0,09	0,23	0,08

Tableau 2 : porosité d'un même échantillon de douelle de chauffe moyenne mesure avec trois liquides différents.

Les résultats obtenus sont différents pour plusieurs raisons. Tout d'abord la capacité d'imprégnation est différente selon les liquides utilisés comme en témoignent les différentes valeurs des angles de contact. De plus l'eau et l'éthanol modifient fortement le diamètre moyen des pores en raison des interactions [35].

La mise en place de méthodes physico-chimiques pour la caractérisation du bois de tonnellerie est une stratégie adoptée pour permettre de qualifier rapidement le bois de tonnellerie. La méthode de mesure d'angle de contact permet de remonter qualitativement aux

différentes composantes de la surface du bois. La détermination des composantes du vin pourrait être une mesure complémentaire intéressante pour prévoir les types d'interactions qui peuvent se produire entre le bois et le vin.

La détermination de la masse volumique, de la porosité ouverte et de l'indice ϕ peuvent apporter une information de nature à prévoir le comportement de la barrique pendant l'élevage.

Conclusion

Les réflexions menées sur le transfert de matière au sein de la barrique sont cohérentes avec les mesures expérimentales trouvées dans la bibliographie. D'une part la diffusion régit le transport de matière à l'interface bois-vin. Une première approche a permis d'estimer des coefficients de diffusion globaux suivant le volume et la composition de la consume. La détermination de coefficients de diffusion à partir de données expérimentales a confirmé cette hypothèse. D'autre part la surface du bois est le siège de phénomènes d'adsorption qui ont pu être vérifiés avec l'application de la loi de Delahay et Trachtenberg.

Trois méthodes analytiques ont été mises en place pour caractériser l'anatomie du bois de chêne ainsi que sa surface. Une première méthode simple de mesure de la porosité du bois avec l'hexadécane fournit trois grandeurs physiques liées au matériau : la masse volumique, la porosité ouverte et l'introduction d'un nouvel indice nommé ϕ caractérisant la proportion entre le volume de vide fermé et le volume de vide ouvert. L'objectif est, à partir d'un grand nombre de mesures, de relier ces grandeurs caractéristiques de l'anatomie du bois avec les coefficients de diffusion obtenus à partir des valeurs de consumes constatées. La mesure d'angles de contact basée sur la théorie de van Oss avec l'utilisation de trois liquides aboutit à l'obtention des composantes de l'énergie de surface du bois : dispersives, acido-basiques, acides et basiques. La multiplication des mesures peut mener à relier l'acido-basicité du bois aux phénomènes d'adsorption à l'interface bois-vin. La dernière méthode mise en place est le suivi de l'imprégnation d'hexadécane dans les pores du bois avec une balance de Wilhelmy. Bien que les premiers résultats n'aient pas été concluants, la théorie basée sur la loi de Washburn peut conduire à la détermination de la proportion de vide dans la section orthogonale à la face imprégnée et relier cette grandeur aux coefficients de diffusion déterminés expérimentalement.

Références bibliographiques

1. M. Hakkou, M. Pétrissans, I. El Bakali, P. Gérardin et A. Zoulalian , *Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood*. *Holzforschung*, 2005, 35-37.
2. J. Sorz, et P. Hietz, *Gas diffusion through wood: implications for oxygen supply*. *Trees - Structure and Function*, 2006, 20, 34-41.
3. S. Canas, A.P. Belchior, A.M. Mateus, M.I. Spranger et R. Brunon de Sousa, *Kinetics of impregnation/evaporation and release of phenolic compounds from wood to brandy in experimental model*. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 2002, 17, 1-14.
4. E.L. Cussler, *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, 1988, 525p.
5. F. Feuillat, J.-R. Perrin et R. Keller, *Simulation expérimentale de "l'interface tonneau" : mesure des cinétiques d'imprégnation du liquide dans le bois et d'évaporation de surface*. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 1994, 28, 227-245.
6. M. Ruiz de Adana, L.M. Lopez et J.M. Sala, *A Fickian model for calculating wine losses from oak casks depending on conditions in ageing facilities*. *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25, 709-718.
7. W. Kang, C.W. Kang, W. Chung, C.D. Eom et H. Yeo, *The effect of openings on combined bound water and water vapor diffusion in wood*. *Journal of Wood Science*, 2008, 54, 343-348.
8. N. Bouillard, R. Eymard, R. Herbin et P. Montamal, *Diffusion with dissolution and precipitation in a porous medium: mathematical analysis and numerical approximation of a simplified model*. *Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 2007, 41, 975-1000.
9. P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean et D. Dubourdieu, *Traité d'oenologie. Chimie du vin, stabilisation et traitements*. Dunod, 2004, 2, 566p.
10. R.S. Jackson, *Wine Science: principles and applications*. Academic Press, 2008, 3ème édition, 776p.
11. I. Jarauta, J. Cacho et V. Ferreira, *Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: an analytical study*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53, 4166-4177.
12. A.A. Mackay et P.M. Gschwend, *Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood*. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34, 839-845.
13. S. Trapp, K.S.B. Miglioranza et H. Mosbaek, *Sorption of lipophilic organic compounds to wood and implications for their environmental fate*. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, 1561-1565.
14. G. Ramirez Ramirez, S. Lubbers, C. Charpentier, M. Feuillat, A. Voilley et D. Chassagne, *Aroma compound sorption by oak wood in a model wine*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49, 3893-3897.
15. G. Ramirez-Ramirez, D. Chassagne, M. Feuillat, A. Voilley et C. Charpentier, *Effect of wine constituents on aroma compound sorption by oak wood in a model system*. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2004, 55, 22-26.
16. V.D. Barrera-García, R.D. Gougeon, A. Voilley et D. Chassagne, *Sorption behavior of volatile phenols at the oak wood/wine interface in a model system*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54, 3982-3989.
17. V.D. Barrera-García, R.D. Gougeon, D. Di Majo, C. De Aguirre, A. Voilley et D. Chassagne, *Different sorption behaviors for wine polyphenols in contact with oak wood*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55, 7021-7027.
18. V.D. Barrera-García, R.D. Gougeon, T. Karbowski, A. Voilley et D. Chassagne, *Role of wood macromolecules on selective sorption of phenolic compounds by wood*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56, 8498-8506.
19. D.J. Gardner, N.C. Generalla, D.W. Gunnells et M.P. Wolcott, *Dynamic wettability of wood*. *Langmuir*, 1991, 7, 2498-2502.

20. M. Gindl, G. Sinn, W. Gindl, A. Reiterer et S. Tschegg, *A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 181, 279-287.
21. M. Gindl, G. Sinn, A. Reiterer et S. Tschegg, *Wood surface energy and time dependence of wettability: a comparison of different wood surfaces using an acid-base approach*. Holzforschung, 2001, 55, 433-440.
22. Wålinder, M.E.P., *Study of Lewis acid-base properties of wood by contact angle analysis*. Holzforschung, 2002, 56, 363-371.
23. G. Snakkers, G. Nepveu, E. Guilley et R. Cantagrel, *Variabilités géographique, sylvicole et individuelle de la teneur en extractibles de chênes sessiles français (Quercus petraea Liebl.) : polyphénols, octalactones et phénols volatils*. Annals of Forest Science, 2000, 57, 251-260.
24. F. Feuillat et R. Keller, *Variability of oak wood (Quercus robur L., Quercus petraea Liebl.) Anatomy relating to cask properties*. American Journal of Enology and Viticulture, 1997, 48, 502-508.
25. Chatonnet, P., *Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins. Applications technologiques*. Thèse, Université Bordeaux II, 1991, 224p.
26. P. Gérardin, M. Petric, M. Pétrissans, J. Lambert et J.J. Ehrhardt, *Evolution of wood surface free energy after heat treatment*. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92, 653-657.
27. M. Hakkou, M. Pétrissans, A. Zoulalian et P. Gérardin, *Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis*. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89, 1-5.
28. M. Pétrissans, P. Gérardin, I. El Bakali et M. Serraj, *Wettability of heat-treated wood*. Holzforschung, 2003, 57, 301-307.
29. R.M. Nussbaum, *Oxidative activation of wood surfaces by flame treatment*. Wood and Science Technology, 1993, 27, 183-193.
30. G.N. Inari, M. Pétrissans, J. Lambert, J.J. Ehrhardt et P. Gérardin, *XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment*. Surface and Interface Analysis, 2006, 38, 1336-1342.
31. M. de Meijer, S. Haemers, W. Cobben et H. Militz, *Surface energy determinations of wood: comparison of methods and wood species*. Langmuir, 2000, 16, 9352-9359.
32. D. Li, et A.W. Neumann, *Comments on "Does the phase rule for capillary systems really justify an equation of state for interfacial tensions?"* Langmuir, 1993, 9, 3128-3730.
33. M. Greiveldinger et M.E.R. Shanahan, *Acid base contributions to interfacial free energy: self-consistency considerations*. Compte Rendu de l'académie des Sciences de Paris, 1999, 327, 275-283.
34. M. Morra, *Some reflection on the evaluation of the Lewis acid-base properties of polymer surfaces by wetting measurements*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 182, 312-314.
35. S.Q. Shi and D.J. Gardner, *A new model to determine contact angle on swelling polymer particles by the column wicking method*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2000, 14, 301-314.

- Chapitre IV -

Caractérisation électrochimique du bois et de sa surface.

Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre de méthodes électrochimiques classiques pour l'étude de molécules dans une solution hydroalcoolique et à la conception de capteurs électrochimiques pour la caractérisation de la surface du bois.

Dans un premier temps, 28 molécules impliquées dans la modification des propriétés organoleptiques du vin pendant son élevage au contact du bois de chêne sont étudiées par voltammétrie à l'état stationnaire, par voltammétrie cyclique et par voltammétrie à vague carrée sur électrode d'argent amalgamée. Les mesures sont réalisées sur électrode à disque tournant ou sur ultramicroélectrode (UME) dans une solution hydroalcoolique renfermant les espèces isolées.

L'étude se poursuit par la caractérisation électrochimique de solutions hydroalcooliques laissées en contact avec des échantillons de bois (macérats) pendant des temps variables pour analyser l'influence, sur la composition de la surface du bois, du temps de séchage des merrains, de l'intensité de chauffe des douelles et du temps de contact avec le vin dans la barrique.

La suite est consacrée à l'étude électrochimique de la surface du bois avec une électrode de travail constituée par un fil en or posé sur cette surface. L'analyse des résultats a conduit au développement d'un capteur original basé sur la mise en œuvre d'ultramicroélectrodes (UME) cylindriques.

III.En solution

Les structures moléculaires des nombreux composés présents dans le bois laissent envisager la possibilité de réactions électrochimiques d'oxydation ou de réduction.

Compte tenu de la diversité des structures moléculaires et du temps limité de l'étude présentée, une sélection de produits a été nécessaire ; les composés étudiés par électrochimie sont indiqués dans le tableau 1 :

Nom de la molécule	Fonction principale	Intérêt* (Descripteur)	C _{bois} moyenne (μmol.g ⁻¹)	C _{vin} moyenne (μmol.L ⁻¹)	Seuil de perception olfactif (μmol.L ⁻¹)	Références électrochimiques	
						Totales	Exploitées
Acide acétique	Acide	M, E (vinaigre)					
Acide ellagique	Acide	C, M (aucun)	0,01-0,02				
Acide férulique	Acide	E (aucun)	0,0002-0,0006	5,9-119		9	[1-3]
Acide gallique	Acide	M, E (aucun)	0,003-0,02			11	[2-5]
Acide vanillique	Acide	E (vanille douce)	0,0004-0,002			37	[2, 3]
1-octèn-3-ol	Alcool	M (champignon)		0.0001-0,01	0.2-2		
4-éthylcatéchol	Alcool	E (animal, phénolé)			0,4	1	[6]
4-éthylgaïacol	Alcool	B (épicé, fumée)	0,02	0,02-0,04	50		
4-éthylphénol	Alcool	B (écurie, cuir)		0,02-0,3	4	21	
Eugénol	Alcool	E (girofle)	0,007-0,02	0,1-0,2	6-30	20	[7-9]
Isoeugénol	Alcool	E (girofle)	0,02-0,03	0,01	2,5-50	5	[7]
Gaïacol	Alcool	C, E (fumée)	0,008-0,02	0,2-0,3	4-5	15	
Maltol	Alcool	C, E (caramel)		0,3-0,9	35000	10	
Alcool Vanillyl	Alcool	E (crème, lait)				12	[10]
Esculétine	Lactone	M (amertume)	0,0003-0,0014			2	[11]
Esculine	Lactone	M (aucun)	0,0007-0,002				
β-ionone	Lactone	M (violette)		0,0005-0,001	0,01-,02		
Scopolétine	Lactone	M+E (aucun)				1 brevet	
Whisky lactone	Lactone	M (noix de coco)	0,39		0,4-5,0		
Acétaldéhyde	Aldéhyde	E (pomme verte)		0,1-1,3	15-120		
Butyraldéhyde	Aldéhyde	M, E (âcre)			9-38		
Coniféraldéhyde	Aldéhyde	M, (aucun)		10,7-70,0			
Furfural	Aldéhyde	M, C, E (amande)	0,2-0,25	0,07-2,3	0,14	92	[12]
Hexanal	Aldéhyde	M (herbe coupée)	0,001-0,01	0,001-0,01	4-5		
Nonénal	Aldéhyde	M (planche)	0,0007-0,006	0,009-0,02	0,1		
Propanal	Aldéhyde	M, E (« vert »)	0,002-0,02	0,002-0,02	10-38		
Syringaldéhyde	Aldéhyde	C	0,0005-0,002	0,0005-0,002	140	7	
Vanilline	Aldéhyde	M, C, E (vanille)	0,0002-0,0009	0,05-0,3	20-200	31	[13-22]

* : M = maturation du bois, C = chauffe des douelles, E = élevage du vin.

Tableau 1 : données bibliographiques sur des composés du bois présentant un intérêt pour l'élevage du vin en barriques.

Il faut remarquer que la plupart de ces molécules sont multifonctionnelles. Certaines sont des marqueurs de contamination biologique des vins (4-éthyl gâïacol et 4-éthyl catéchol), d'autres sont associées au processus de fabrication de la barrique (nonénal au séchage, furfural à la chauffe), enfin quelques-unes sont corrélées à la qualité du produit fini (hexanal pour le caractère fruité) [23-35].

Le premier nombre de la dernière colonne correspond aux publications fournies par la base SciFinder interrogée sur l'oxydation ou la réduction électrochimique de la molécule considérée. Le deuxième chiffre indique les publications exploitables dans la suite de l'étude.

III.1. Etude électrochimique des molécules dans une solution hydroalcoolique

Dans un premier temps, les courbes intensité-potentiel de 19 molécules sélectionnées pour l'oxydation ont été obtenues avec une électrode à disque tournant, dans des conditions de régime quasi-stationnaire.

Une étude préliminaire, longue et détaillée, a permis de retenir l'électrode en or parmi les trois matériaux d'électrode envisagés (or, platine, carbone vitreux), de fixer la vitesse de rotation à 1500 tours/mn, la vitesse de balayage à 6mV.s^{-1} et de choisir le domaine de potentiel exploré pour la visualisation des courbes d'oxydation et de réduction.

a. Oxydation

Afin de ne pas alourdir la présentation, nous avons sélectionné quatre exemples typiques des comportements électrochimiques.

Le premier exemple, reporté sur la figure 1, est celui du coniféraldéhyde. On observe un palier très bien défini entre les potentiels de 0,8 et 1,0 V. Un méplat apparaît aux potentiels plus élevés (1,0 à 1,2 V) étroitement corrélé à l'apparition d'oxydes d'or sur la surface de l'électrode. Il faut noter que l'augmentation de la concentration de l'aldéhyde se traduit par une déformation du palier, due à la somme du courant de diffusion et d'une intensité résistive liée à l'apparition de produits de la réaction d'électrode fortement adsorbés sur le métal ou insolubles.

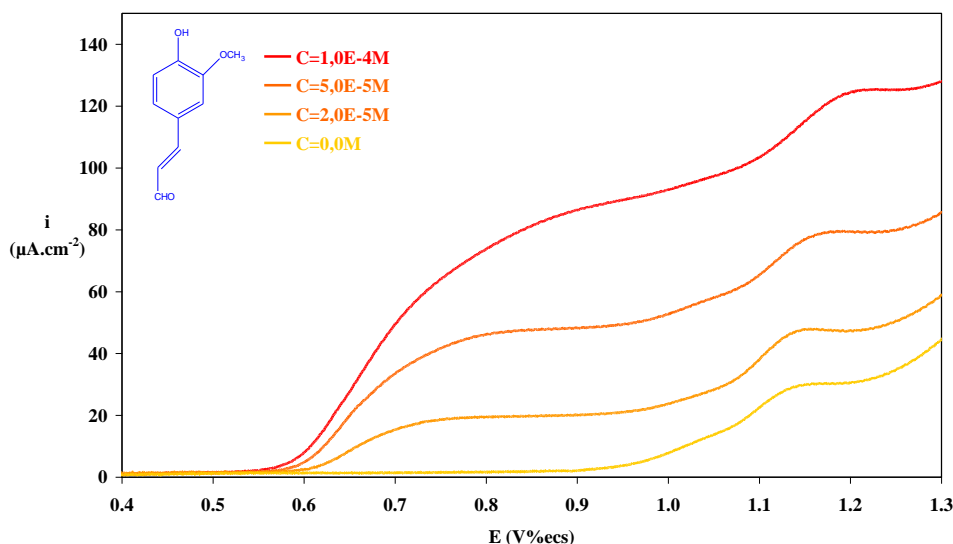


Figure 1 : voltammogrammes linéaires du coniféraldéhyde dans une solution hydroalcoolique. Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Le second exemple, donné dans la figure 2, est relatif au syringaldéhyde. Après le palier bien défini entre 0,6 et 0,9 V il apparaît un pic très intense au potentiel de 1,05 V qui montre, là encore, la participation des oxydes d'or à une réaction d'oxydation, mais sans passivation de la surface de l'électrode, puisque l'intensité limite est encore observée aux potentiels plus élevés. Les quantités d'électricité sous le pic pour les concentrations de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ correspondent respectivement à 20 et 120 électrons par atome d'or (sur la base d'une concentration superficielle de 10^{15} atomes d'or par cm^2). Il ne s'agit donc pas de l'oxydation de molécules adsorbées mais d'un phénomène catalytique de réduction des oxydes d'or engendrée par oxydation anodique du métal par les molécules en solution.

On constate également un déplacement de l'oxydation du solvant vers des potentiels plus positifs, ce qui est cohérent avec une acidification locale de la solution interfaciale induite par la réaction de transfert électronique hétérogène.

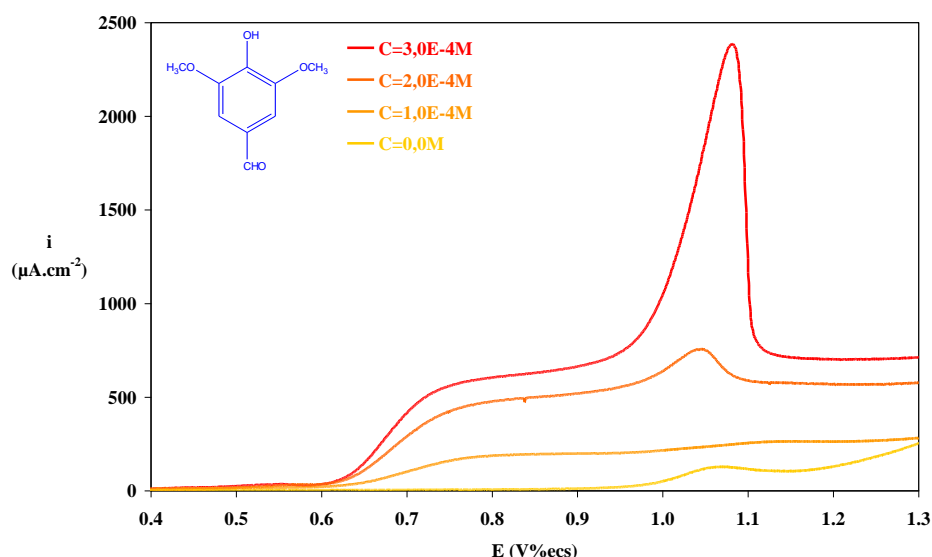


Figure 2 : voltammogrammes linéaires du syringaldéhyde dans une solution hydroalcoolique. Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Le troisième exemple indiqué sur la figure 3 traite du 4-éthylcatéchol. Le palier de diffusion qui apparaît entre 0,5 et 1,0 V est précédé par un épaulement entre 0,3 et 0,45 V. Un tel phénomène rend compte de l'adsorption, sur la surface de l'électrode, de l'oxydant formé dans la réaction électrochimique ([36]). Les quantités d'électricité entre les potentiels de 0,25 et 0,44 V%ecs correspondent respectivement à 9 monocouches adsorbées pour la concentration de $2,0 \cdot 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$ et 11 monocouches pour $3,0 \cdot 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$.

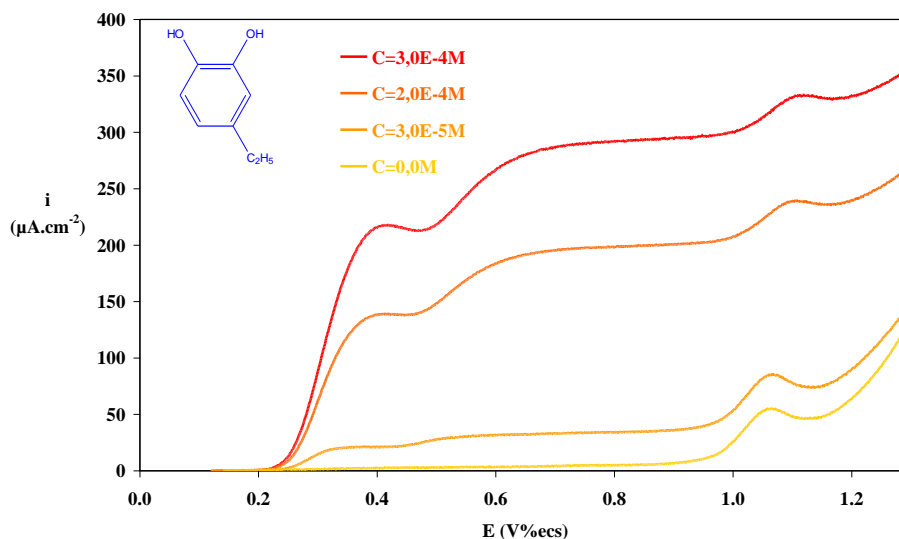


Figure 3 : voltammogrammes linéaires du 4-éthylcatéchol dans une solution hydroalcoolique. Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Le quatrième exemple, sur la figure 4, porte sur l'alcool vanillyl. L'apparition de deux paliers de même amplitude indique que la réaction d'oxydation se fait en deux étapes avec le même nombre d'électrons échangés dans chacune.

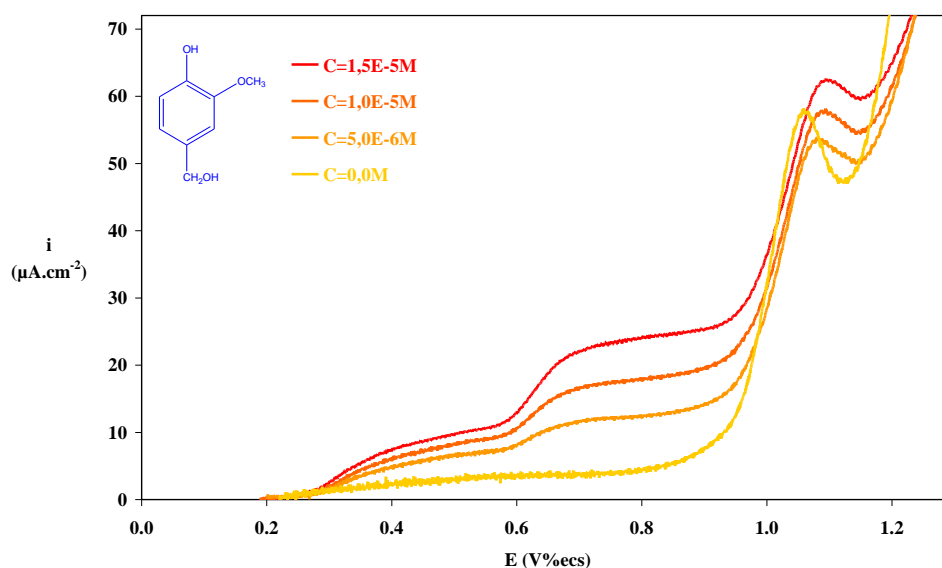


Figure 4 : voltammogrammes linéaires de l'alcool vanillyl dans une solution hydroalcoolique. Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

La diversité des comportements électrochimiques souligne la complexité des mécanismes d'oxydation. Sans rentrer dans une étude poussée de ces mécanismes, les expériences systématiques réalisées sur l'oxydation des 20 molécules sélectionnées ont permis de déterminer le nombre d'électrons échangés dans la ou les étapes d'oxydation. Pour cela les intensités limites sont comparées avec celles obtenues avec une solution de concentration connue d'hexacyanoferrate III dans une solution hydroalcoolique désaérée, dans les mêmes conditions hydrodynamiques. Les transformées logarithmiques des courbes intensité-potentiel, conformément à l'équation I.5.A-1 du chapitre 2, permettent d'estimer le produit entre le coefficient de transfert anodique et le nombre d'électrons échangés ainsi que le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$. D'autre part l'influence de la concentration des espèces électroactives sur les intensités limites définit une gamme de linéarité avec des domaines de concentrations variables suivant les espèces. Enfin, l'oxydation électrochimique de quelques molécules se traduit par un pic associé à des phénomènes de passivation, vraisemblablement dû à la polymérisation des produits de l'oxydation.

Les principaux résultats déduits de cette étude à l'état stationnaire sont résumés dans le tableau 2 :

Nom	Fonction(s)	Intérêt* (descripteur)	C _{bois} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	C _{vin} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Seuil de perception olfactif ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Nombre d'étapes	Nombre d'électrons échangés	Domaine de linéarité pour la gamme de concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	E _{1/2} (V%ecs)	Adsorption
1-octèn-3-ol	-OH	M (champignon)		0,0001-0,01	0.2-2	2	*	*	0,72 (E _{pic})	Oui
4-éthylcatéchol	-OH	E (animal, phénolé)			0,4	2	2	1-400	0,30	Oui
4-éthylgâïacol	-OH	B (épicé, fumée)		0,02-0,04	50	1	1	1-75	0,77	
4-éthylphénol	-OH	B (écurie, cuir)		0,02-0,3	4	1	2	1-75	0,75	
Acide ellagique	-OH	C, M (aucun)	0,01-0,02			1	*	1-10	1,19 (E _{pic})	Oui
Acide férulique	-OH-COOH	E (aucun)	0,0002-0,0006	5,9-119		2	1-1	1-10	0,68	Oui
Acide gallique	-OH-COOH	M, E (aucun)	0,003-0,02			2	*		0,45	Oui
Acide vanillique	-OH-COOH	E (vanille douce)	0,0004-0,002			2	1-3	1-100	0,80	
Alcool Vanillyl	-OH	E (bonbon)				2	1-2	5-25	0,35-0,63	Oui
Coniféraldéhyde	-OH CO-	M, (aucun)		10,7-70,0	10-50	1	1,5	2,5-50	0,68	
Esculétine	-OH CO-	M (amertume)	0,0003-0,0014			1	*	5-50	0,44	
Esculine	-OH CO-	M (aucun)	0,0007-0,002	/	/	*	*	*	0,82	Oui
Eugénol	-OH	E (girofle)	0,007-0,02	0,1-0,2	6-30	1	?	2,5-50	0,61	Oui
Furfural	-COH	M, C, E (amande)	0,2-0,25	0,07-2,3	0,14	2	*	*	0,36 (E _{pic})-0,75	Oui
Gâïacol	-OH	C, E (fumée)	0,008-0,02	0,2-0,3	4-5	1	2	1-500	0,65	
Isoeugénol	-OH	E (girofle)	0,02-0,03	0,01	2,5-50	1	1,5	2,5-50	0,50	Oui
Maltol	-OH CO-	C, E (caramel)	/	0,3-0,9	35000	/	/	/	1,08 (E _{pic})	
Scopolétine	-OH CO-	M, E (aucun)	/	/	/	1	2	1-40	0,69	
Syringaldéhyde	-OH CO-	C (vanille)	0,0005-0,002	0,2-6,0	140	1 ?	3,5	1-300	0,70	
Vanilline	-OH CO-	M, E (vanille)	0,0002-0,0009	0,03-2,8	20	/	2	1-200	0,79	Oui

* : M = maturation du bois, C = chauffe des douelles, E = élevage du vin.

Tableau 2 : caractéristiques électrochimiques des molécules du bois déterminées en oxydation.

Les molécules étudiées appartiennent à des couples oxydo-réducteurs lents, voire très lents. De ce fait, le potentiel de demi-vague n'a pas de signification thermodynamique. Il peut toutefois renseigner sur leur pouvoir réducteur face au dioxygène dissous puisque le potentiel thermodynamique est inférieur au potentiel de demi-vague. Puisque le potentiel d'équilibre d'un métal inattaquable immergé dans une solution hydroalcoolique de pH=3,7 saturée d'air sous la pression atmosphérique est égal à 0,7 V%ecs, ce qui indique que la plupart des molécules sont oxydables par le dioxygène.

Les potentiels de demi-vague varient entre les valeurs de 0,3 et de 0,8 V%ecs. Cette grande diversité laisse espérer la possibilité de dosage de mélanges de molécules, dont un exemple est montré sur la figure 5 :

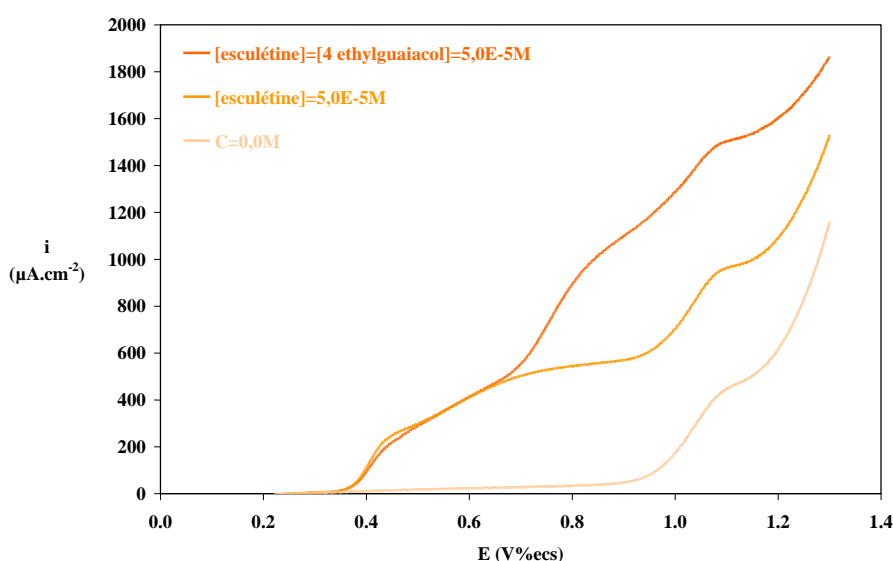


Figure 5 : voltammogrammes linéaires d'un mélange d'esculétine et de 4-éthylgäiäcol dans une solution hydroalcoolique.

Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Certaines molécules sont oxydables par voie électrochimique uniquement lorsque l'électrode en or est recouverte d'oxydes, ce qui indique que des réactions chimiques ont lieu entre les oxydes d'or et les molécules en solution.

L'apparition d'épaulements à des potentiels inférieurs ou supérieurs à ceux du palier est caractéristique de phénomènes d'adsorption qui peuvent être exploités, pour des déterminations analytiques, avec des techniques d'électrochimie en couche mince.

Ces résultats montrent une bonne adéquation entre les seuils de détection électrochimiques et les seuils de détection olfactifs pour diverses molécules (4 éthyl gäiäcol, 4 éthylphénol, coniféraldéhyde, eugénol, isoeugénol, gäiäcol, syringaldéhyde, vanilline).

De façon générale, les domaines de linéarité obtenus par électrochimie sont étendus (facteur de 50 à 500), mais de nombreuses molécules présentes dans le vin sont à des concentrations inférieures au seuil de détection électrochimique, et leur analyse nécessite une pré-concentration des échantillons de vin. Certaines molécules impliquées dans les procédés biotechnologiques de fabrication de la vanilline sont électrochimiquement actives et laissent envisager la mise au point de capteurs électrochimiques pour le contrôle de tels procédés.

Les résultats obtenus dans ce sens feront l'objet d'une publication ultérieure une fois réglés les problèmes de confidentialité.

Un deuxième groupe de molécules étudiées, présenté sur la figure 6, correspond aux principaux composés du bois diffusant dans le vin et qui ont un impact important sur les qualités organoleptiques apportées lors de l'élevage en barrique.

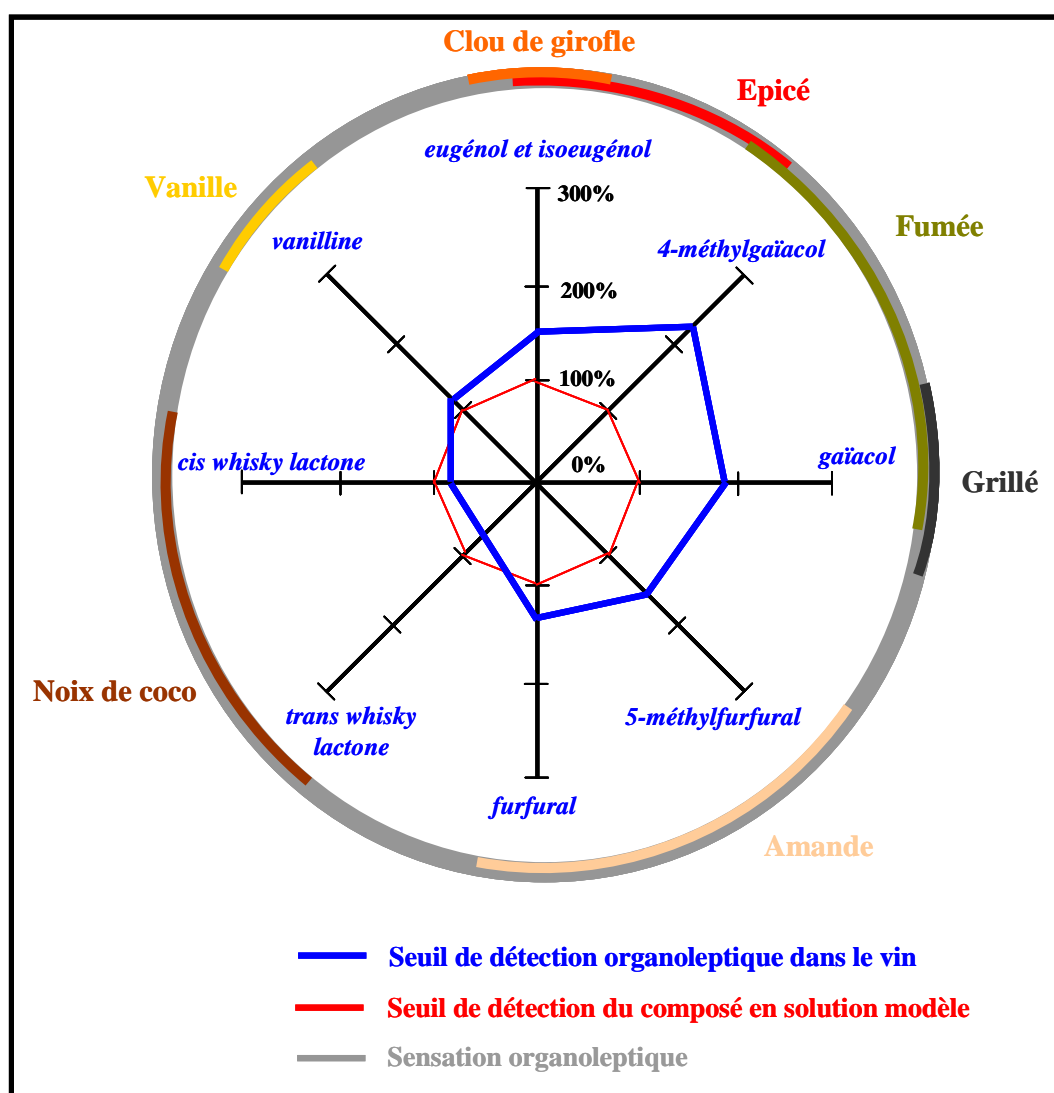


Figure 6 : caractéristiques analytiques des principaux composés aromatiques libérés dans le vin à partir de bois de chêne.

Il faut remarquer que les seuils de détection des différents composés dans le vin peuvent être augmentés ou abaissés par rapport aux seuils de détection de chacune de ces molécules dans une solution modèle.

Excepté le 4-méthylgaïacol et le 5-méthylfurfural, toutes les molécules ont été étudiées avec l'électrode tournante et les voltammogrammes suscitent quelques commentaires :

L'oxydation du furfural a un potentiel de demi-vague de 0,76 V%ecs et montre l'adsorption du produit de la réaction responsable d'une pré-vague vers 0,3 V%ecs. La quantité d'électricité mise en jeu entre 0,2 et 0,6 V%ecs correspond à une monocouche adsorbée. L'augmentation de la concentration de furfural conduit à une élévation de la résistance interfaciale. Le furfural a donc un comportement électrochimique similaire à ceux décrits précédemment dans les exemples 1 et 3.

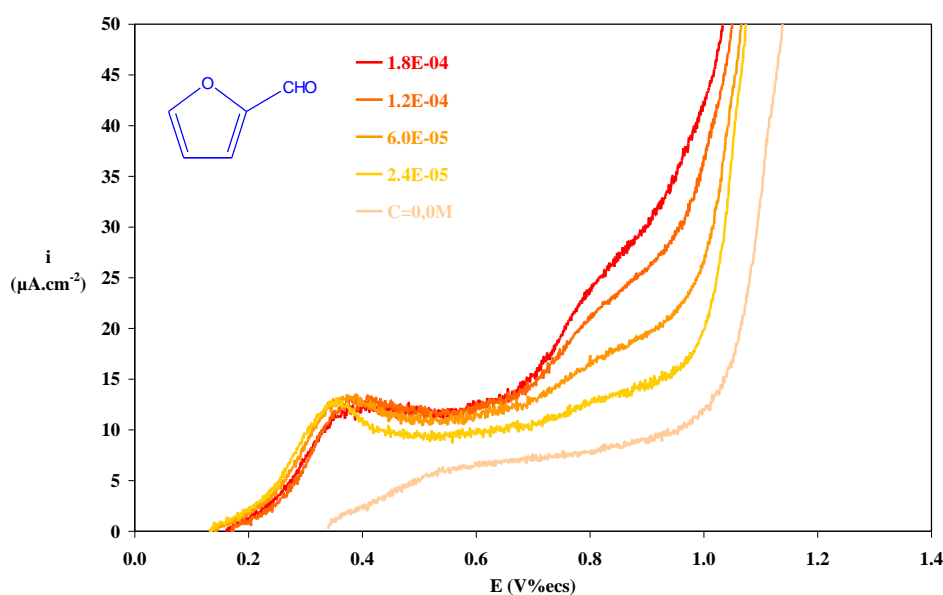


Figure 7 : voltammogrammes linéaires du furfural dans une solution hydroalcoolique. Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Le gaïacol a une fonction phénol et un groupe méthoxy en position ortho de cette fonction. Le groupe phénol s'oxyde en une étape et échange deux électrons aux potentiels supérieurs à 0,65 V%ecs.

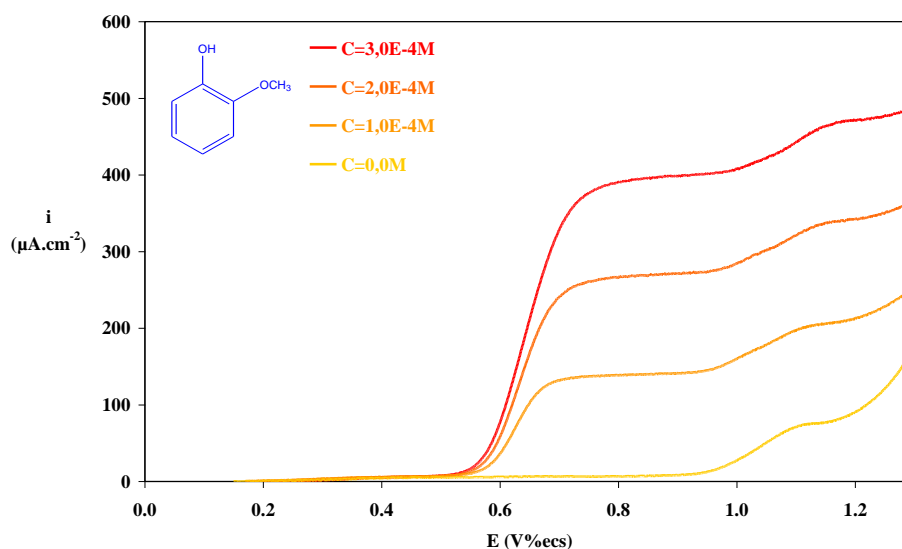


Figure 7 : voltammogrammes linéaires du gaïacol dans une solution hydroalcoolique.
Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

L'eugénol possède en plus du gaïacol un groupement $-\text{C}_3\text{H}_5$ en para ce qui abaisse la surtension d'environ 50mV pour ramener le potentiel d'oxydation du groupement $-\text{OH}$ à $E_{1/2}=0,61\text{ V\%ecs}$. Comme pour le coniféraldéhyde présenté précédemment, une déformation du palier révèle un phénomène de polymérisation sur la surface de l'électrode.

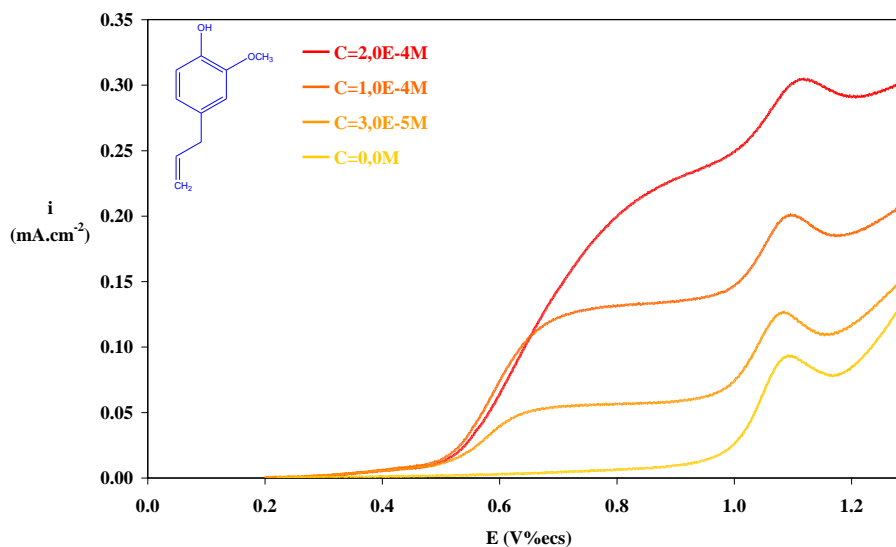


Figure 8 : voltammogrammes linéaires de l'oxydation de l'eugénol dans une solution hydroalcoolique. Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

L'isoeugénol se différencie de l'eugénol par la position de sa double liaison sur la substitution par $-\text{C}_3\text{H}_5$ en para. La conjugaison de celle-ci avec le cycle aromatique abaisse la

surtension de 100mV par rapport à l'eugénol avec $E_{1/2}=0,50$ V%ecs. Un phénomène d'adsorption a aussi lieu sur la surface de l'électrode.

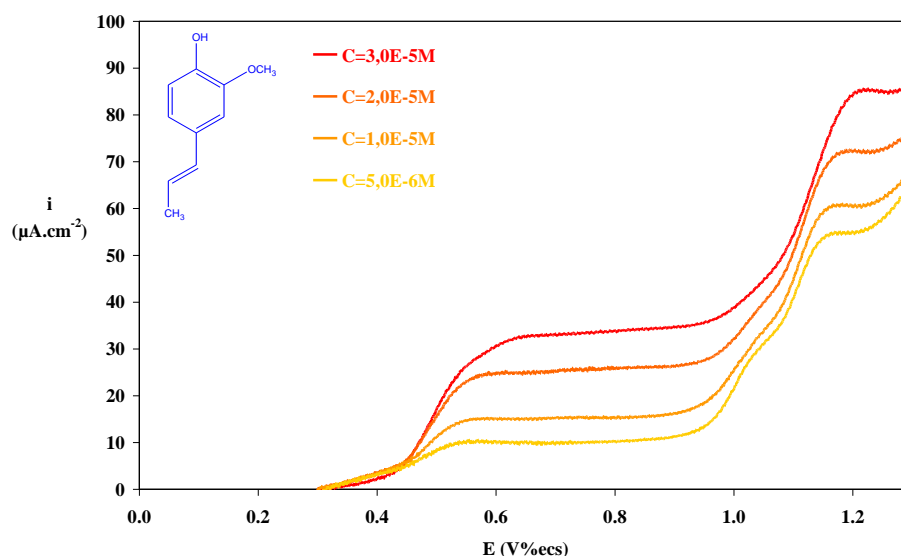


Figure 9 : voltammogrammes linéaires de l'oxydation de l'isoeugénol dans une solution hydroalcoolique. Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

La vanilline possède en outre une fonction aldéhydique -CHO en para du groupement phénol. L'effet attracteur de cette fonction sur la fonction phénol rend la vanilline plus difficilement oxydable : son potentiel de demi-vague est égal à 0,79 V%ecs et un phénomène d'adsorption a lieu sur la surface de l'électrode.

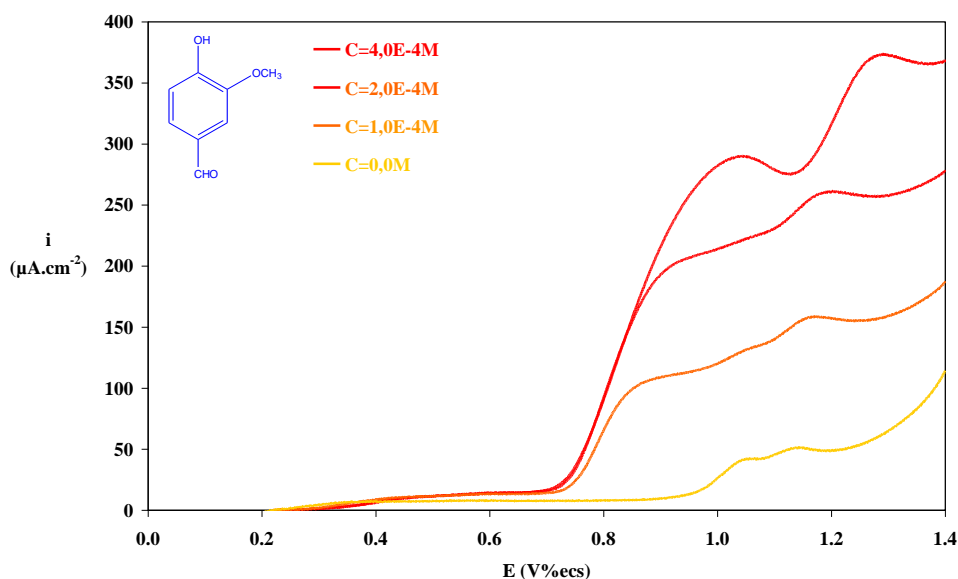


Figure 10 : voltammogrammes linéaires de l'oxydation de la vanilline dans une solution hydroalcoolique. Electrode de travail en or. $\omega=1500\text{trs.min}^{-1}$. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

En résumé il a été possible d'oxyder électrochimiquement sur électrode tournante en or les 20 molécules sélectionnées et de définir leurs principales caractéristiques analytiques (seuil de détection, potentiel de demi-vague, gamme de linéarité).

Le problème majeur reste celui de la sélectivité car il n'est pas possible d'identifier ni de quantifier séparément les molécules présentes dans un mélange. Cependant, dans le vin ou dans une solution mise au contact avec le bois pendant des temps différents, il est possible, par le tracé de courbes intensité-potentiel à l'état stationnaire en utilisant soit des électrodes à disque tournant, soit des ultramicroélectrodes cylindriques, de définir un seuil d'oxydabilité grâce à la valeur du ou des potentiels de demi-vagues et un indice d'activité antioxydante global. Cet indice correspond à la quantité de charges calculée à partir de l'aire située sous la courbe intensité-potentiel entre deux potentiels fixés. L'obtention d'un tel indice permet de discriminer des mélanges complexes de molécules dans une fenêtre de potentiels avec le classement de leurs intensités.

La figure 11 montre l'exemple d'un voltammogramme obtenu dans un milieu complexe, qui est un macérat de copeaux pour lequel il est possible de déterminer l'indice antioxydant global. Les composés présents en solution s'oxydent au-delà de 0,4 V%ecs et un palier de diffusion existe entre 0,8 et 1,0 V%ecs. A partir de ce voltammogramme, l'activité antioxydante globale peut être définie par la quantité d'électricité sous la courbe entre le potentiel d'abandon (0,2 V%ecs dans le cas présenté) et le potentiel de début d'oxydation de l'électrode en or.

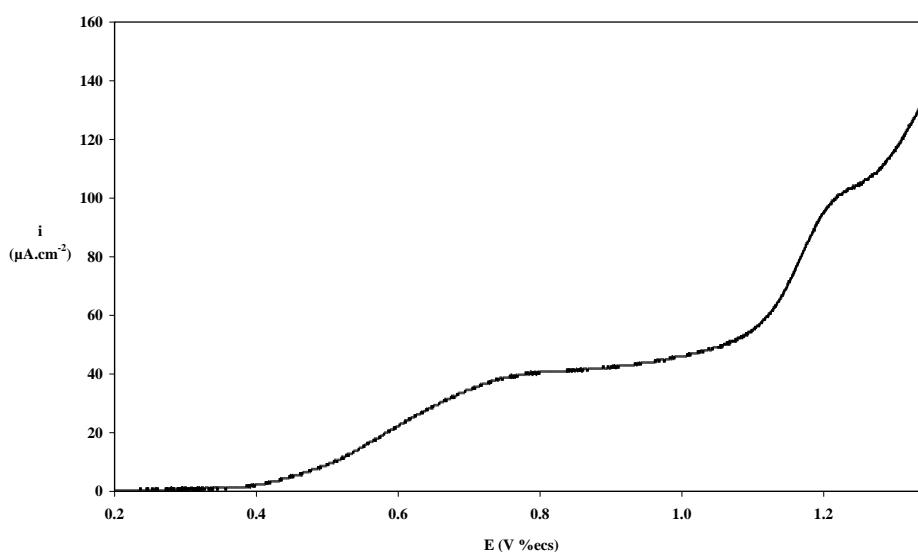


Figure 11 : voltammogramme linéaire obtenue avec une UME de 50μm de diamètre dans un macérat de deux jours de copeaux de douelles de chauffe forte. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Dans le souci d'établir des associations bois-vin pour l'élevage il est nécessaire de comparer le bois et le vin, ce qui est possible à l'aide d'un tel indice qui peut être déterminé dans un vin ou dans un échantillon de vin dilué dans une solution hydroalcoolique. Un exemple est indiqué sur la figure 12 pour trois vins différents, obtenu avec des ultramicroélectrodes cylindriques en or :

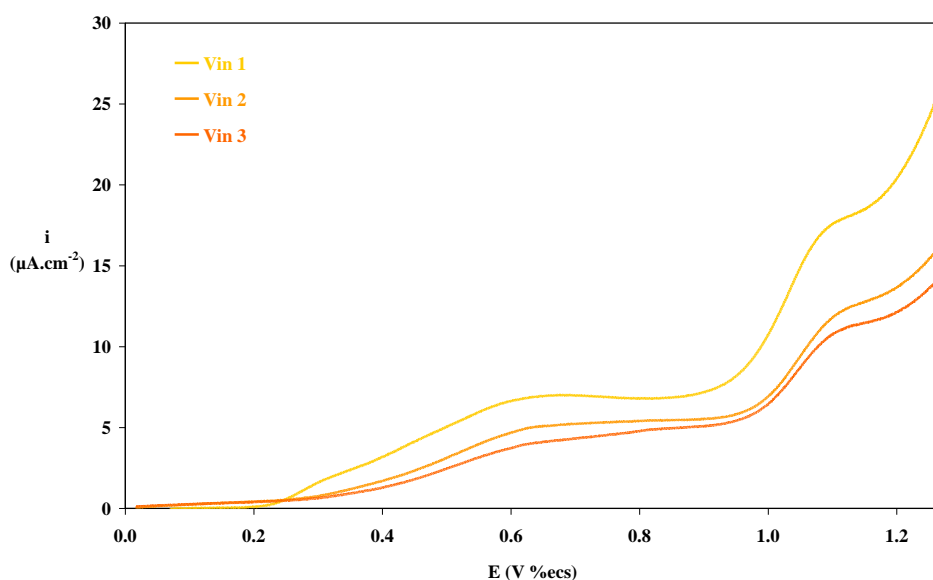


Figure 12 : voltammogrammes linéaires en oxydation sur trois types de vin dilués (1/20) dans une solution hydroalcoolique.

Electrode travail : UME en or de 50μm de diamètre. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Le calcul des quantités d'électricité entre le potentiel d'abandon et 1,0 V%ecs est donné ci-après :

-vin 1, activité antioxydante globale $=0,9.10^{-3}\text{C.cm}^{-2}$

-vin 2, activité antioxydante globale $=5,0.10^{-4}\text{C.cm}^{-2}$

-vin 3, activité antioxydante globale $=4,3.10^{-4}\text{C.cm}^{-2}$

Il est alors possible de classer les vins suivant leur capacité globale antioxydante :

vin 1 > vin 2 > vin 3

b. Réduction

Les aldéhydes présentent un fort intérêt pour le monde de l'œnologie et de la tonnellerie. Ils peuvent être indicateurs de la maturation du bois (β -ionone, butyraldéhyde, furfural, hexanal, nonéal, propanal, vanilline), de la chauffe (furfural, syringaldéhyde) ou

encore de l'élevage du vin en barriques (acétaldéhyde, butyraldéhyde, furfural, propanal, vanilline). La nature volatile des aldéhydes leur procure généralement des caractéristiques organoleptiques marquées, avec un seuil de détection olfactif parfois très faible, comme par exemple pour la β -ionone à l'odeur de violette. La présence de certains aldéhydes peut avoir des conséquences dramatiques sur le vin comme le trans-2-nonéal qui apporte une forte odeur de planche même à faible concentration. Comme le mentionne le tableau 7 du chapitre 1, les aldéhydes peuvent diffuser du bois vers le vin, être libérés à partir de précurseurs, provenir de réactions chimiques ou encore être synthétisés par voie biologique. Il semble donc intéressant de développer une méthode d'analyse simple, rapide et peu coûteuse pour doser les aldéhydes.

Dans un premier temps les composés carbonylés ont été réduits directement sur une électrode amalgamée. Un exemple correspondant aux voltammogrammes de la réduction du syringaldéhyde est présenté sur la figure 13 :

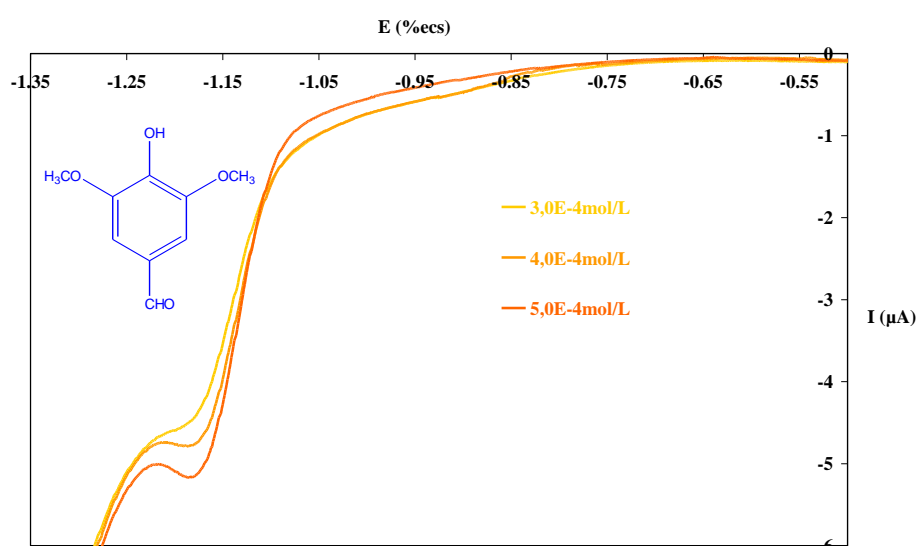


Figure 13 : voltammogrammes à vague carrée de la réduction du syringaldéhyde sur une électrode amalgamée dans une solution hydroalcoolique.
Amplitude=100mV, pas de potentiel 1mV, fréquence 50Hz.

Le syringaldéhyde est réduit sur la surface de l'électrode amalgamée vers -1,2 V%ecs. Il peut alors être dosé dans un macérat ou un vin mais le signal obtenu englobe la réduction de nombreux autres composés. Il se trouve aussi que des composés d'intérêt œnologique tels que l'acétaldéhyde ou l'hexanal ne peuvent pas être réduits directement sur une électrode amalgamée. Pour obtenir une mesure plus spécifique de la concentration aldéhydique dans un milieu complexe, il convient d'ajouter un excès d'hydrazine pour

pouvoir détecter par voie électrochimique le produit de réaction entre l'hydrazine et les composés carbonylés : l'hydrazone. Les voltammogrammes obtenus avec le syringaldéhyde en présence d'un excès d'hydrazine sont présentés sur la figure 14 :

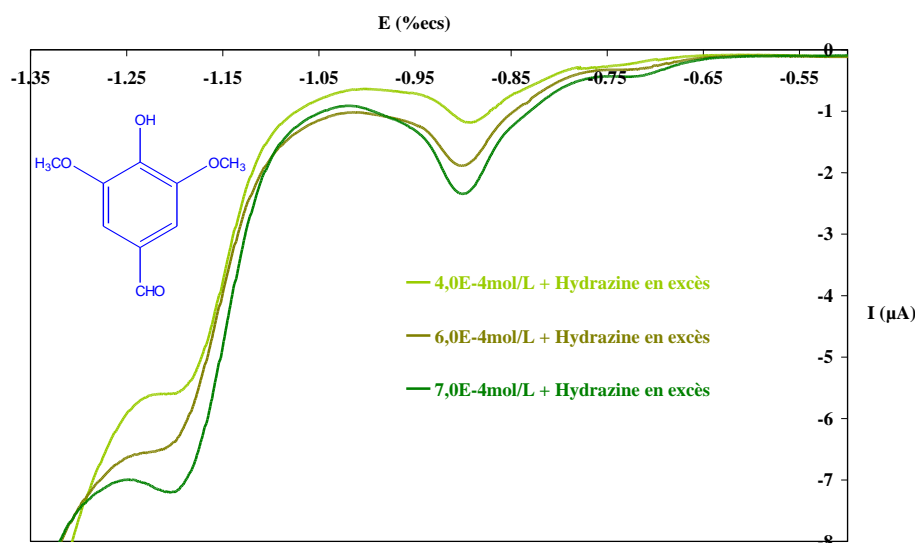
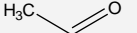

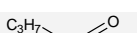
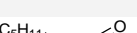

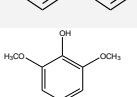
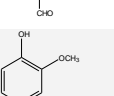
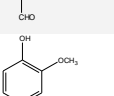
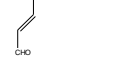
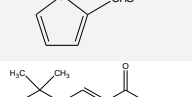
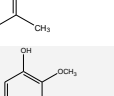


Figure 14 : voltammogrammes à vague carrée de la réduction de l'hydrazone formée à partir du syringaldéhyde et d'un ajout d'hydrazine sur une électrode amalgamée dans une solution hydroalcoolique.

Amplitude=100mV, pas de potentiel 1mV, fréquence 50Hz.

Après l'ajout d'hydrazine, un pic est toujours situé à -1,2 V%ecs avec une intensité plus importante avec le syringaldéhyde seul précédé d'un pic à -0,9 V%ecs.

Les autres composés carbonylés ont été réduits sur une électrode amalgamée dans une solution hydroalcoolique avec et sans hydrazine. L'objet de l'étude étant d'effectuer un dosage global des aldéhydes, les paramètres expérimentaux de la voltammétrie à vague carrée ont été fixés et conservés pour toutes les espèces étudiées. Le composé choisi en référence est la vanilline car c'est l'un des aldéhydes dont la concentration dans le vin est une des plus élevées et qui apparaît comme « marqueur » des étapes de maturation, de chauffe et d'élevage du vin. Les paramètres choisis pour la détection de la vanilline sont : amplitude=100mV, pas de potentiel 1mV, fréquence 50Hz. Les principales informations analytiques ont été traitées et recueillies dans le tableau 3 : le nombre de pics, le(les) potentiel(s) associé(s) à la réduction des composés avec et sans ajout d'hydrazine et la gamme de concentration détectable.

Nom de la molécule	Fonction	Intérêt* (Descripteur)	C _{bois} (nmol.g ⁻¹)	C _{vin} (μmol.L ⁻¹)	Seuil de perception Olfactif (μmol.L ⁻¹)	Nombre de pics sans hydrazine	Nombre de pics Avec Hydrazine	Gammes de concentration (μmol.L ⁻¹)	E(%ecs) sans hydrazine	E(%ecs) avec hydrazine
Acétaldéhyde		E (pomme verte)	/	0,1-1,3	15-120	0	1	/ ; 70-200	ND	-1,1
Propanal		M, E (« vert »)	0,002-0,02	0,002-0,02	10-38	0	1	/ ; 50-600	ND	-1,1
Butyraldéhyde		M, E (âcre)	/	/	9-38	1	1	5-500 ; 800-2200	-1,2	-1,0 et -1,2
Hexanal		M (herbe coupée)	0,001-0,01	0,001-0,01	4-5	0	2	/ ; 20-1000	-1,1	-0,9 et -1,1
Trans-2-nonénal		M (planche)	0,0007-0,006	0,009-0,02	0,1	2	2	10-1300 ; 50-500	-1,0 et -1,5	-0,9 et -1,1
Syringaldéhyde		C (exhausteur de la vanilline?)	0,0005-0,002	0,2-6,0	140	1	2	50-750 ; 50-700	-1,2	-0,9 et -1,2
Vanilline		M, C, E (vanille)	0,0002-0,0009	0,05-0,3	20-200	1	2	25-500 ; 25-400	-1,2	-0,95 et -1,2
Coniféraldéhyde			/	10,7-70,0		1	1	50-400 ; 100-400	-0,9 et -1,2 et -1,35	-1,3
Furfural		M, C, E (amande)	0,2-0,25	0,07-2,3	3000-2300	1	2	20-1400 ; 20-1000	-1,15	-0,75 et -0,95
β-ionone		M (violette)	/	0,0005-0,001	0,01-,02	1	1	10-1000	-1,0	-1,1 et -1,5
Acide férulique		E (aucun)	0,0002-0,0006	5,9-119	/	1	2	/ ; 1000-1500	-1,45	-1,3 et -1,5

* : M = maturation du bois, C = chauffe des douelles, E = élevage du vin.

Tableau 3 : caractéristiques électrochimiques déterminées pour des aldéhydes du bois en réduction.

Les analyses en réduction ont porté sur des aldéhydes et quelques composés carbonylés. Une première série d'aldéhydes est à chaîne linéaire et comprend l'acétaldéhyde, le propanal, le butyraldéhyde, l'hexanal et le trans-2-nonéal. La deuxième série est constituée des aldéhydes aromatiques avec la vanilline, le coniféraldéhyde et le furfural. D'autres composés carbonylés ont été étudiés : l'acide acétique, l'acide férulique, la bêta-ionone et la whisky lactone.

Le nombre de pics diffère selon les molécules, correspondant à une réaction d'électrode.

Dans le cas où seul l'aldéhyde est en solution, il est réduit en alcool selon la réaction :



L'échange de deux électrons implique que la réduction de l'aldéhyde peut éventuellement se produire en deux étapes ce qui occasionne l'apparition de deux pics à des potentiels plus ou moins séparés.

L'ajout d'hydrazine en excès entraîne sa condensation avec l'aldéhyde pour former l'hydrazone. La réaction de réduction de l'hydrazone est la suivante :



De la même manière que pour l'aldéhyde, la réduction de l'hydrazone peut engendrer la formation de deux pics comme c'est le cas pour l'exemple du syringaldéhyde présenté précédemment.

Pour chaque molécule étudiée on obtient une gamme de concentration correspondant à une variation linéaire de l'intensité en fonction de la concentration. Le tableau 3 compile les données bibliographiques ainsi que les résultats expérimentaux obtenus par la méthode de la vague carrée. Pour toutes les molécules étudiées, la limite inférieure de la gamme de concentration détectable est supérieure aux concentrations des composés carbonylés présents dans le vin. Les paramètres de détection propres à chaque composé peuvent donc encore être optimisés étant donné qu'ils ont été fixés en référence à ceux de la vanilline. Pour la mise en place de la mesure électrochimique dans un macérat de bois, il peut être envisagé dans un premier temps d'accroître la surface de bois en contact avec le liquide pour augmenter la concentration des composés en solution. Dans le cas d'une mesure faite dans un vin, une

préconcentration est possible mais il est indispensable d'optimiser les paramètres de détection d'une part et de miniaturiser la taille de l'électrode d'autre part.

La figure 5 présente un exemple de voltammogramme après une macération pour laquelle l'indice global aldéhydique est déterminé. Des copeaux de merrains sont introduits dans une solution hydroalcoolique sous agitation pendant 48h, le voltammogramme en réduction est obtenu à l'aide d'une électrode d'argent amalgamé (courbe 1) puis l'ajout d'hydrazine en excès permet d'observer un nouveau pic dû à l'hydrazone formée à partir des aldéhydes initialement présents dans le macérat (courbe 2). La différence entre les deux voltammogrammes (courbe 3) correspond à la modification du signal électrochimique induit par la présence des aldéhydes.

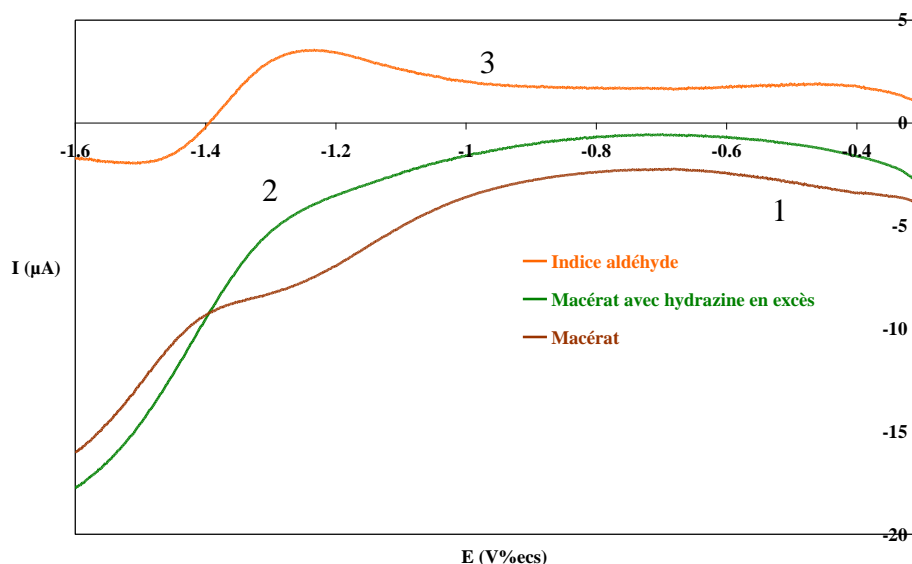


Figure 15 : voltammogrammes à vague carrée de la réduction d'un macérat sans et avec excès d'hydrazine et composante due aux aldéhydes dans une solution hydroalcoolique. Electrode d'argent amalgamé. Amplitude=100mV, pas de potentiel 1mV, fréquence 50Hz.

Il est alors possible de déterminer un indice global aldéhydique en calculant l'aire sous la courbe, de la même manière que pour l'indice antioxydant global.

Tous les résultats obtenus en oxydation et en réduction sont consignés dans le tableau 4 :

Nom	Fonction(s)	Intérêt* (descripteur)	C _{bois} (μmol.g ⁻¹)	C _{vin} (μmol.L ⁻¹)	Seuil de perception olfactif (μmol.L ⁻¹)	Etudes électrochimiques antérieures
1-octèn-3-ol	-OH	M (champignon)	/	0,0001-0,01	0,2-2	
4-éthylcatéchol	-OH	E (animal, phénolé)	/	/	0,4	[6]
4-éthylgâïacol	-OH	B (épicé, fumée)	/	0,02-0,04	50	
4-éthylphénol	-OH	B (écurie, cuir)	/	0,02-0,3	4	
Acide ellagique	-OH	C, M (aucun)	0,01-0,02	/	/	
Acide férulique	-OH-COOH	E (aucun)	0,0002-0,0006	5,9-119	/	[1-3]
Acide gallique	-OH-COOH	M, E (aucun)	0,003-0,02	/	/	[2-5]
Acide vanillique	-OH-COOH	E (vanille douce)	0,0004-0,002	/	/	[2, 3]
Alcool Vanillyl	-OH	E (bonbon)	/	/	/	[10]
Coniféraldéhyde	-OH CO-	M, (aucun)	/	10,7-70,0	10-50	
Esculétine	-OH CO-	M (amertume)	0,0003-0,0014	/	/	[11]
Esculine	-OH CO-	M (aucun)	0,0007-0,002	/	/	
Eugénol	-OH	E (girofle)	0,007-0,02	0,1-0,2	6-30	[7-9]
Furfural	M, C, E (amande)	0,2-0-25	0,07-2,3	0,14	0,14	[12]
Gâïacol	-OH	C, E (fumée)	0,008-0,02	0,2-0,3	4-5	
Isoeugénol	-OH	E (girofle)	0,02-0,03	0,01	2,5-50	[7]
Maltol	-OH CO-	C, E (caramel)	/	0,3-0,9	35000	
Scopolétine	-OH CO-	M, E (aucun)	/	/	/	
Syringaldéhyde	-OH CO-	C (vanille)	0,0005-0,002	0,2-6,0	140	
Vanilline	-OH CO-	M, E (vanille)	0,0002-0,0009	0,03-2,8	20	[13-22]
Nom de la molécule	Fonction	Intérêt* (descripteur)	C _{bois} (nmol.g ⁻¹)	C _{vin} (μmol.L ⁻¹)	Seuil de perception Olfactif (μmol.L ⁻¹)	Etudes électrochimiques antérieures
Acétaldéhyde	Aldéhyde	E (pomme verte)		0,1-1,3	15-120	
β-ionone	Aldéhyde	M (violette)		0,0005-0,001	0,01-,02	
Butyraldéhyde	Aldéhyde	M, E (âcre)			9-38	
Coniféraldéhyde	Aldéhyde			10,7-70,0		
Furfural	Aldéhyde	M, C, E (amande)	0,2-0,25	0,07-2,3	3000-2300	[12]
Hexanal	Aldéhyde	M (herbe coupée)	0,001-0,01	0,001-0,01	4-5	
Nonénal	Aldéhyde	M (planche)	0,0007-0,006	0,009-0,02	0,1	
Propanal	Aldéhyde	M, E (« vert »)	0,002-0,02	0,002-0,02	10-38	
Syringaldéhyde	Aldéhyde	C (exhausteur de la vanilline?)	0,0005-0,002	0,2-6,0	140	
Vanilline	Aldéhyde	M, E (vanille)	0,0002-0,0009	0,05-0,3	20-200	[13-22]

Tableau 4 : caractéristiques électrochimiques des molécules du bois

Nombre d'étapes	Nombre d'électrons échangés	Domaine de linéarité pour la gamme de concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	$E_{1/2}$ (V%ecs)	Adsorption
2	*	*	0,72	Oui
2	2	1-400	0,30	Oui
1	1	1-75	0,77	
1	2	1-75	0,75	
1	*	1-10	1,19 (E_{pic})	Oui
2	1-1	1-10	0,7	Oui
2	*		0,4	Oui
2	1-3	1-100	0,83	
2	1-2	5-25	0,35-0,6	
1	1,5	2,5-50	0,8	Oui
1	*	5-50	0,5	Oui
*	*	*	0,8	Oui
1	?	2,5-50	0,57	
2	*	*	0,36 (E_{pic})-0,75	Oui
1	2	1-500	0,62	
1	1,5	2,5-50	0,47	
/	/	/	0,8	
1	2	1-40	0,7	
1 ?	3,5	1-300	0,7	
/	2	1-200	0,78	
Nombre de pics sans hydrazine	Nombre de pics avec Hydrazine	Gamme de concentration ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	E(%ecs) sans hydrazine	E(%ecs) avec hydrazine
0	1	/ ; 70-200	ND	-1,1
1	1	10-1000	-1,0	-1,1
1	1	5-500 ; 800-2200	-1,2	-1,0
1	1	50-400 ; 100-400	-0,9	-1,3
1	2	20-1400 ; 20-1000	-0,9	-0,75 et -0,95
0	2	/ ; 20-1000	ND	-0,9 et -1,1
2	2	10-1300 ; 50-500	-1,0	-0,9 et -1,1
0	1	/ ; 50-600	ND	-1,1
1	2	50-750 ; 50-700	-1,2	-0,9 et -1,2
1	2	25-500 ; 25-400	-1,2	-0,95 et -1,2

déterminées en oxydation et en réduction.

IV. Application des méthodes électrochimiques d'analyse dans les macérats

Les premières mesures dans les macérats de bois ont été réalisées pour savoir si un suivi de la vitesse de diffusion des composés du bois est possible grâce à la voltammétrie cyclique. La première macération est faite avec des copeaux issus de douelles, d'environ $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$, à une concentration massique de 40 g.L^{-1} dans une solution hydroalcoolique. Quelques mesures de porosité par la méthode BET avec de l'argon, non présentées ici, ont permis d'estimer une surface spécifique de $2,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, d'où une surface de bois par unité de volume proche de $100 \text{ m}^2.\text{L}^{-1}$. A partir du début de la macération et à des intervalles de temps réguliers, un balayage linéaire de potentiel est effectué entre le potentiel d'abandon et le potentiel correspondant au début de l'oxydation du solvant. Il est ainsi possible d'avoir une idée des composés électrochimiquement oxydables à un instant donné. La deuxième série de macération a été mise en place afin de reproduire une interface bois-liquide proche de celle d'une barrique. Le dispositif expérimental, décrit dans la section II.3.b du chapitre II, permet en effet d'obtenir un rapport entre la surface de bois et le volume de liquide d'environ $230 \text{ cm}^2.\text{L}^{-1}$.

IV.1. Copeaux issus de douelles

Quelques exemples de voltammogrammes accumulés pendant 12 jours à partir du macérat de copeaux d'une chauffe M+ sont présentés sur la figure 16 :

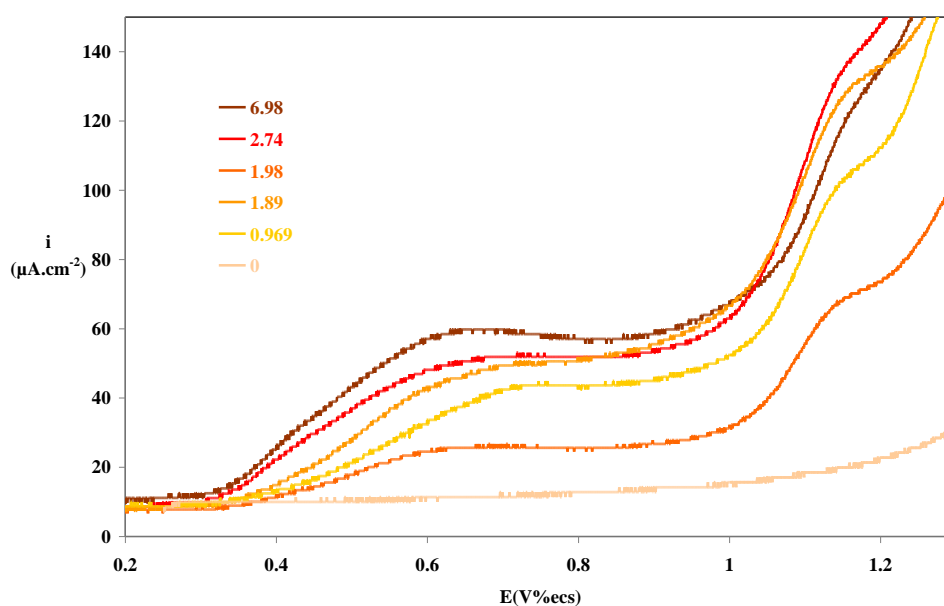


Figure 16 : voltammogrammes linéaires à différents temps de macération (en jours) pour des copeaux de douelles de chauffe M+ introduits dans une solution hydroalcoolique.

Electrode travail : UME en or de $50 \mu\text{m}$ de diamètre. $u=6 \text{ mV.s}^{-1}$.

Pour chaque voltammogramme, l'aire située sous la courbe intensité-potentielle entre 0,2 et 1,2 V%ecs correspond à la quantité d'électricité par unité de surface. Cette grandeur est directement proportionnelle à la concentration des composés en solution et au nombre d'électrons échangés (équation I.5.b-3 du chapitre II). La densité de charge est alors reportée en fonction du temps de macération sur les figures 17 et 18, respectivement pour les chauffes M+ et F.

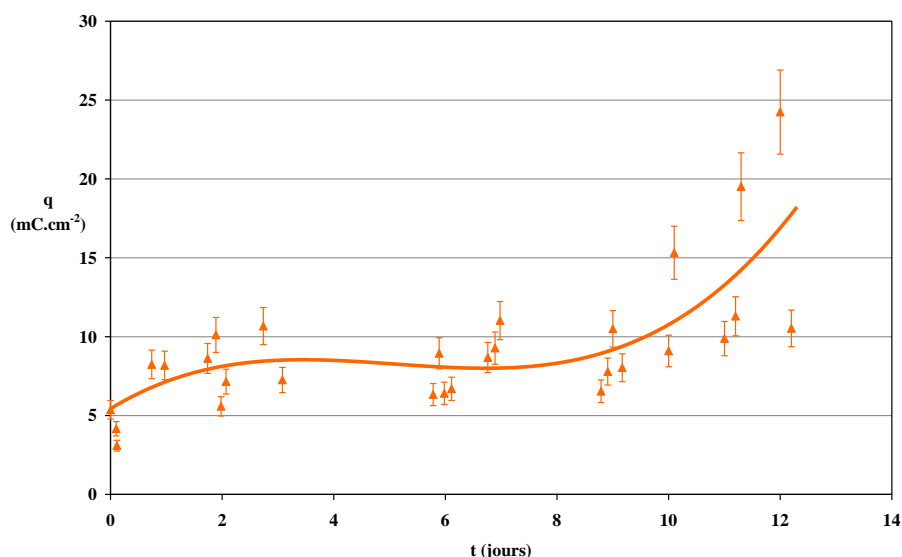


Figure 17 : évolution de la densité de charge en fonction du temps entre 0,2 et 1,2 V%ecs pour une UME en or de 50µm de diamètre dans une solution hydroalcoolique où sont immergés des copeaux de douelles de chauffe M+.

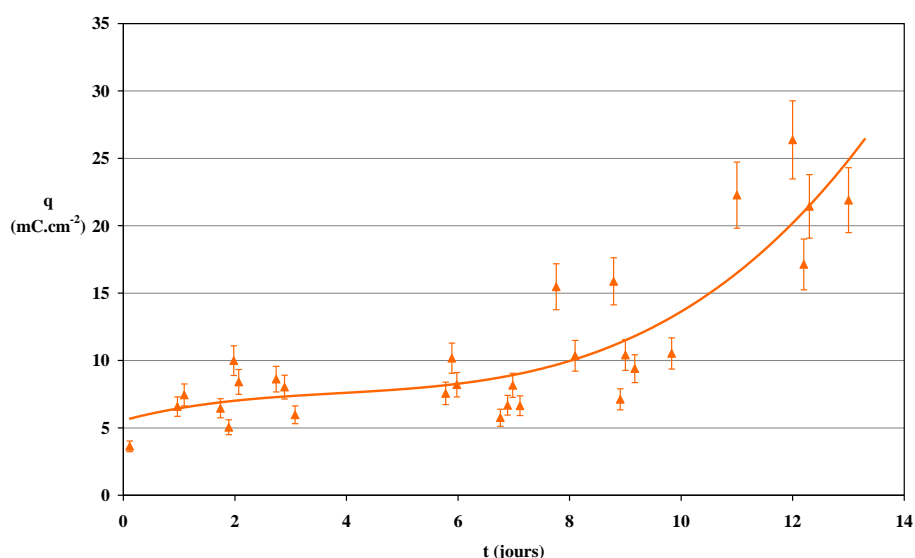


Figure 18 : évolution de la densité de charge en fonction du temps entre 0,2 et 1,2 V%ecs pour une UME en or de 50µm de diamètre dans une solution hydroalcoolique où sont immergés des copeaux de douelles de chauffe F.

D'un point de vue électrochimique, le suivi de la vitesse de libération des molécules en solution est délicat. Avec les conditions opératoires de cette étude, le signal est inévitablement perturbé par les réactions chimiques entre les différents composés du bois, et entre l'oxygène dissous et les composés du bois (section IV du chapitre I). Des réactions photochimiques ont aussi très certainement lieu, les solutions n'étant pas protégées de la lumière entre deux prélèvements. Le signal électrochimique devrait donc avoir tendance à baisser en raison de la diminution de la concentration des composés du bois provoquée par des recombinaisons suivies de précipitations. Il se trouve que le signal tend au contraire à augmenter au bout de quelques jours. La porosité du bois pourrait expliquer la variation du signal observé dans cette étude.

Au début de la macération, les copeaux flottent et la densité de courant, corrélée à la quantité de composés oxydables présents en solution, augmente. A partir de 2 jours, la totalité des copeaux imprégnés de solution hydroalcoolique coulent et la densité de charge se stabilise entre 7 et 8 mC.cm⁻² à une valeur quasi similaire jusqu'au 9^{ème} jour pour la chauffe M+ et jusqu'au 7^{ème} jour pour la chauffe F. Au-delà et jusqu'au 12^{ème} jour de macération, le signal augmente de nouveau fortement.

L'interprétation de ces résultats peut être éclairée par ceux obtenus avec les mesures de porosité et présentés dans le chapitre III. Les deux premiers jours correspondent au temps nécessaire pour que les copeaux s'imprègnent de liquide. Au début de la macération, les copeaux ont leurs interstices remplis d'air et flottent dans la solution hydroalcoolique. Progressivement, les capillaires du bois se remplissent de solution et tombent au fond du bécher.

L'augmentation de la densité de charge et par conséquent de la concentration des composés du bois intervient plus tard pour les copeaux dont la porosité est plus importante. Il serait donc intéressant d'étudier la vitesse de libération des composés en fonction de la porosité du bois.

IV.2. Interface bois-vin dans des conditions proches de la barrique

Pour se rapprocher des conditions rencontrées dans la barrique, le suivi électrochimique a été réalisé dans un macérat de disques de douelles de chauffe G, M, M+ et F (chapitre II, figure II.3.b). De la même manière que pour la macération de copeaux, un balayage linéaire a été fait du potentiel d'abandon jusqu'au potentiel d'oxydation du solvant à des temps réguliers pendant 79 jours. Un exemple des voltammogrammes pour la chauffe F est reporté sur la figure 19 :

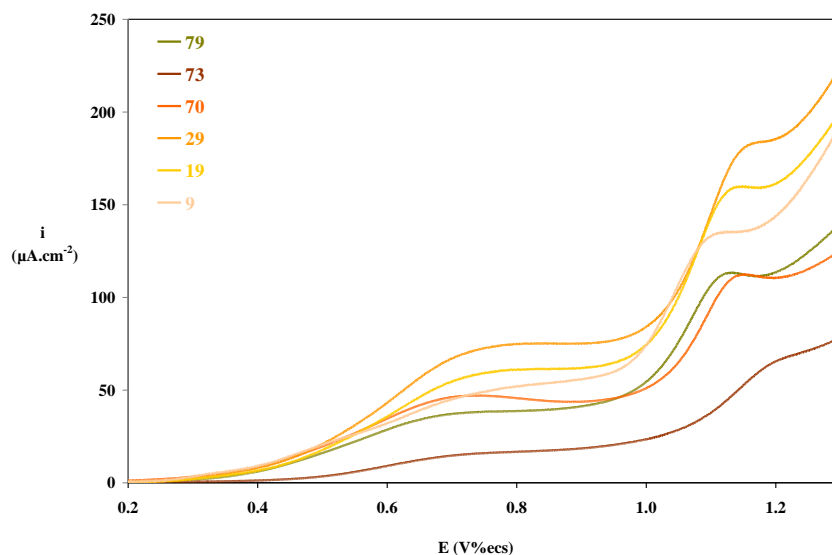


Figure 19 : voltammogrammes linéaires à différents temps de macération d'un disque de douelle de chauffe F en contact avec une solution hydroalcoolique.

Electrode travail : UME en or de 50μm de diamètre. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Les voltammogrammes présentent quelques différences avec ceux recueillis avec les macérats de copeaux. Les composés s'oxydant à un potentiel compris entre 0,4 et 0,6 V%ecs sont libérés très rapidement dans le cas des copeaux. En revanche, dans le cas des douelles, l'intensité à ces potentiels reste faible en début de macération.

Le traitement des voltammogrammes est identique à celui effectué avec les voltammogrammes des copeaux, la densité de charge entre 0,2 et 1,2 V%ecs est reportée en fonction du temps. Les points expérimentaux et les courbes de tendance pour chaque chauffe sont sur la figure 20 :

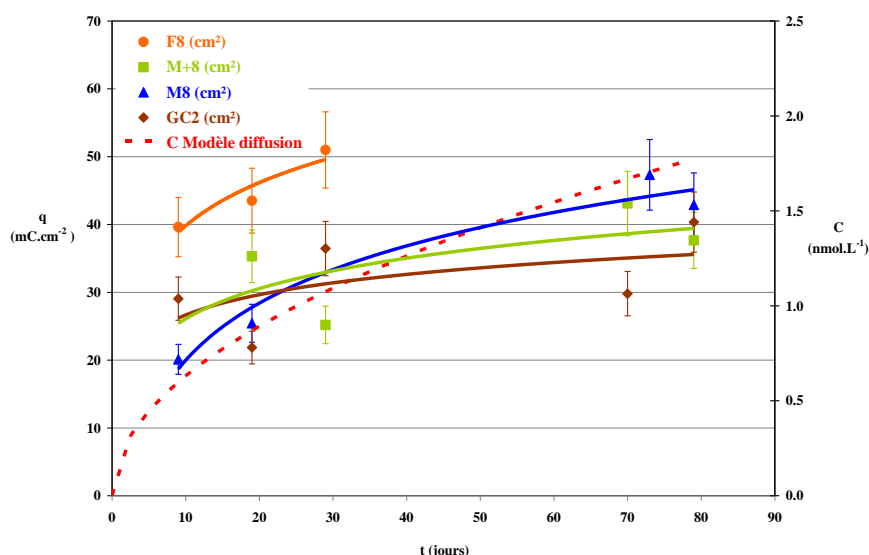


Figure 20 : évolution de la quantité d'électricité par unité de surface entre 0,2 et 1,2 V%ecs provenant des vagues d'oxydation faites dans les macérats de douelles en fonction du temps.

Les allures des courbes obtenues avec les disques de douelles ne présentent pas de grandes différences. Malgré un nombre de mesures limité pendant le premier mois de macération, la chauffe F semble libérer légèrement plus de composés que les autres chauffes, sans doute à cause de la variabilité chimique du bois. Les courbes expérimentales évoluent de la même manière que la courbe de la concentration construite suivant un modèle basé sur la loi de Fick, ce qui indique que le transport des molécules est limité par la diffusion. La voltammétrie cyclique permet donc de suivre la cinétique de libération des molécules du bois dans le vin.

IV.3. Tentative de mise en œuvre de l'électrochimie en couche mince sur des douelles

Une méthode de mesure électrochimique faite directement sur la surface du bois est proposée. A notre connaissance, aucune analyse de ce type n'avait jusqu'alors été pratiquée par voie électrochimique. Chaque manipulation a consisté à poser un fil en or de 1,0 cm de long sur la face intérieure d'une douelle. La voltammétrie cyclique a été appliquée à une vitesse de 50 mV.s^{-1} . Plusieurs dizaines voire plus d'une centaine de cycles ont été réalisés pour suivre la sortie des composés du bois.

L'allure des voltammogrammes est similaire pour les différents échantillons. Un pic d'oxydation irréversible au balayage aller est centré à 1,1 V%ecs. Au bout d'une dizaine de cycles, l'intensité du pic est amplifiée environ une centaine de fois et l'oxydation a aussi lieu au balayage retour avec un pic qui s'affine au fur et à mesure des balayages. Un exemple des voltammogrammes pour la chauffe M sont reportés sur la figure 21.

Pour les différents voltammogrammes, les quantités d'électricité ont été calculées à partir des trois pics principaux présents sur les voltammogrammes : le pic d'oxydation aller, le pic de réduction et le pic d'oxydation au balayage retour. La quantité de matière impliquée dans la réaction de surface peut être déduite de la charge grâce à l'équation **I.5.b-3** du **chapitre II** en supposant un transfert à deux électrons. Les exemples de résultats pour les chauffes M, M+ et F sont présentés respectivement dans les figures 22, 23 et 24.

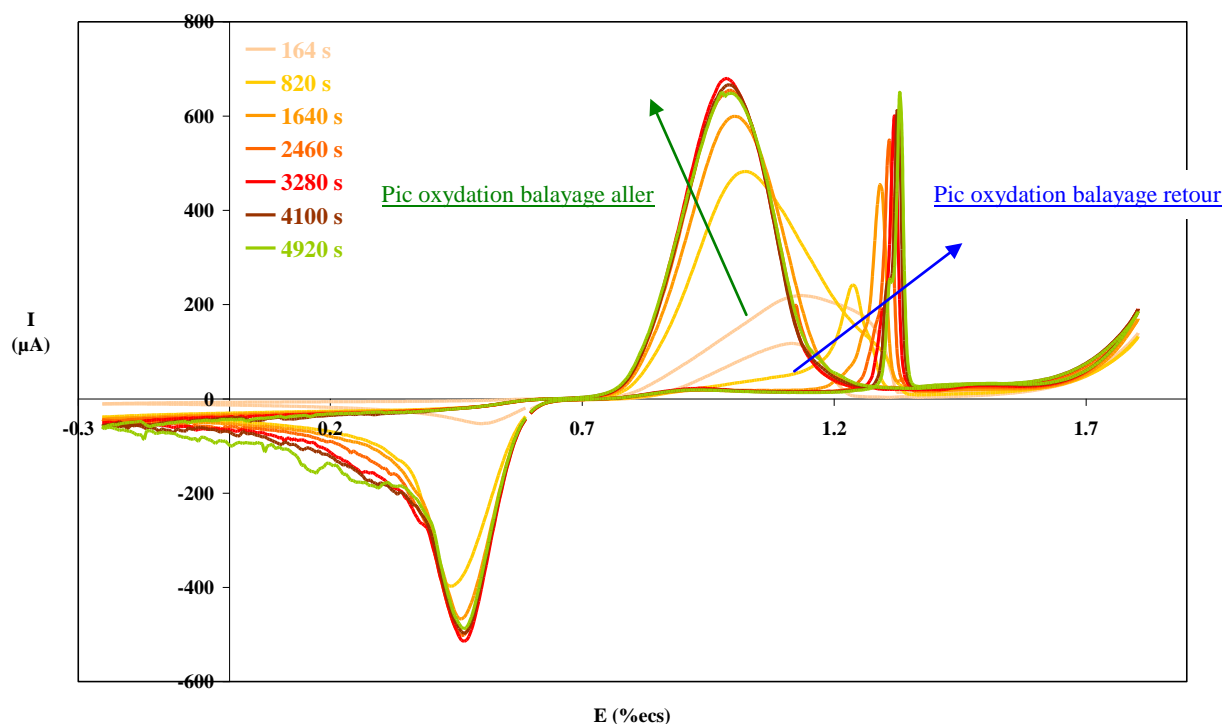


Figure 21 : voltammogrammes cycliques sur une douelle de chauffe M. Electrode de travail : fil en or de 1,0 cm de long et 75 μm de diamètre. $u=50mV.s^{-1}$.

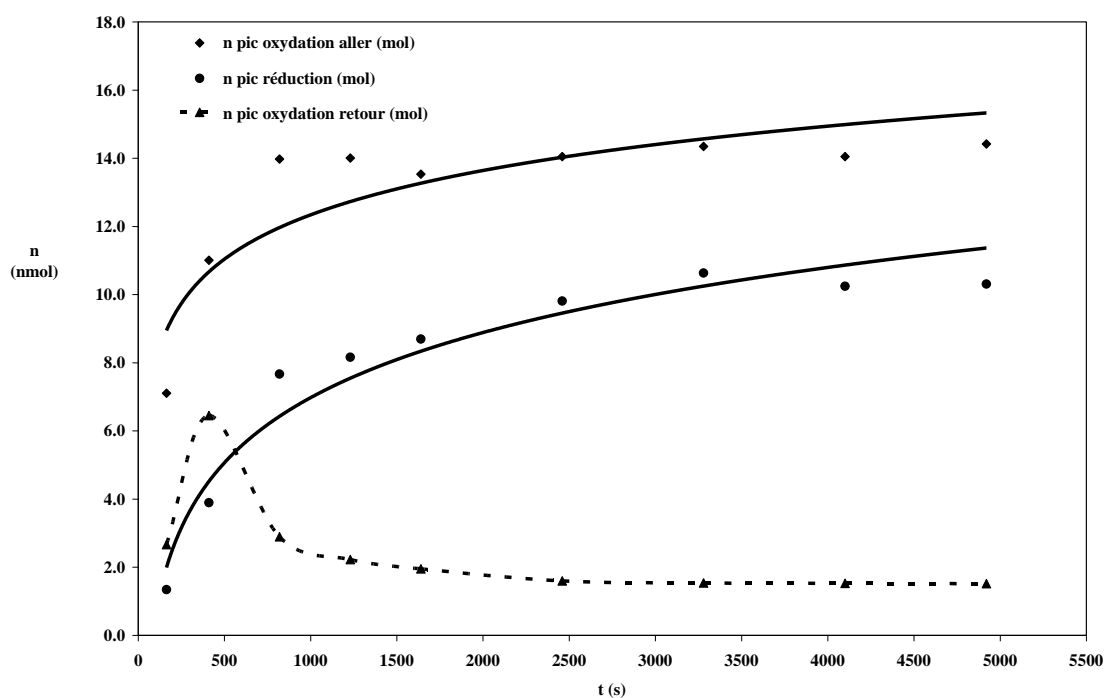


Figure 22 : quantité de matière impliquée dans chacun des trois pics observés sur les voltammogrammes cycliques sur une douelle de chauffe M en fonction du temps.

Electrode de travail : fil en or de 1,0 cm de long et 75 μm de diamètre.

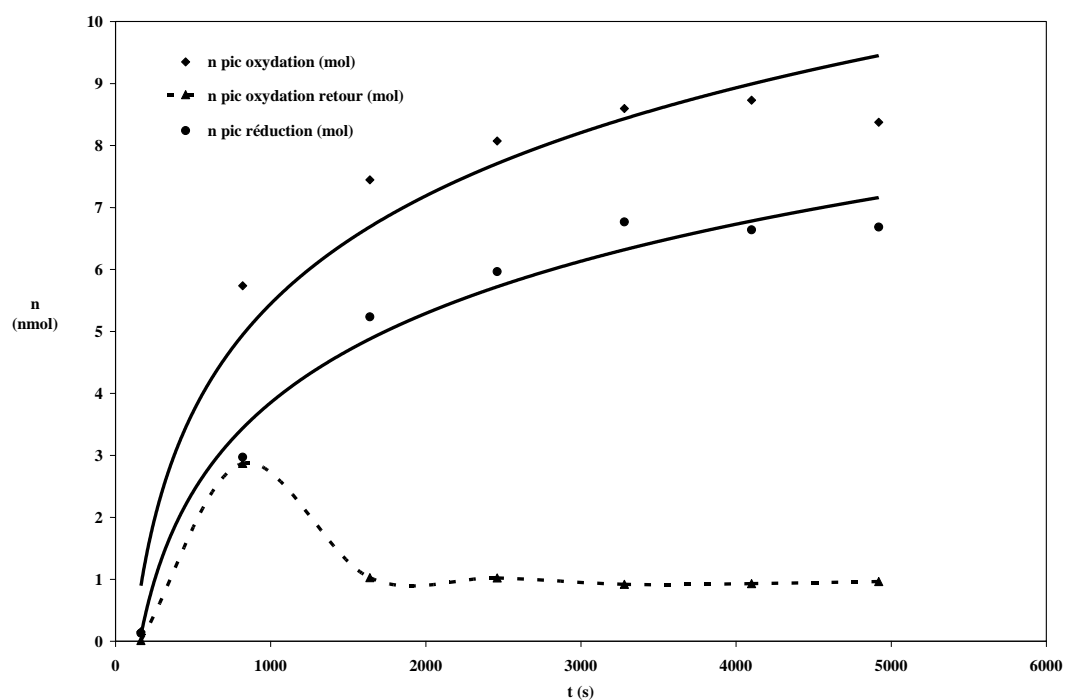


Figure 23 : quantité de matière impliquée dans chacun des trois pics observés sur les voltammogrammes cycliques sur une douelle de chauffe M+ en fonction du temps.

Electrode de travail : fil en or de 1,0 cm de long et 75 μm de diamètre.

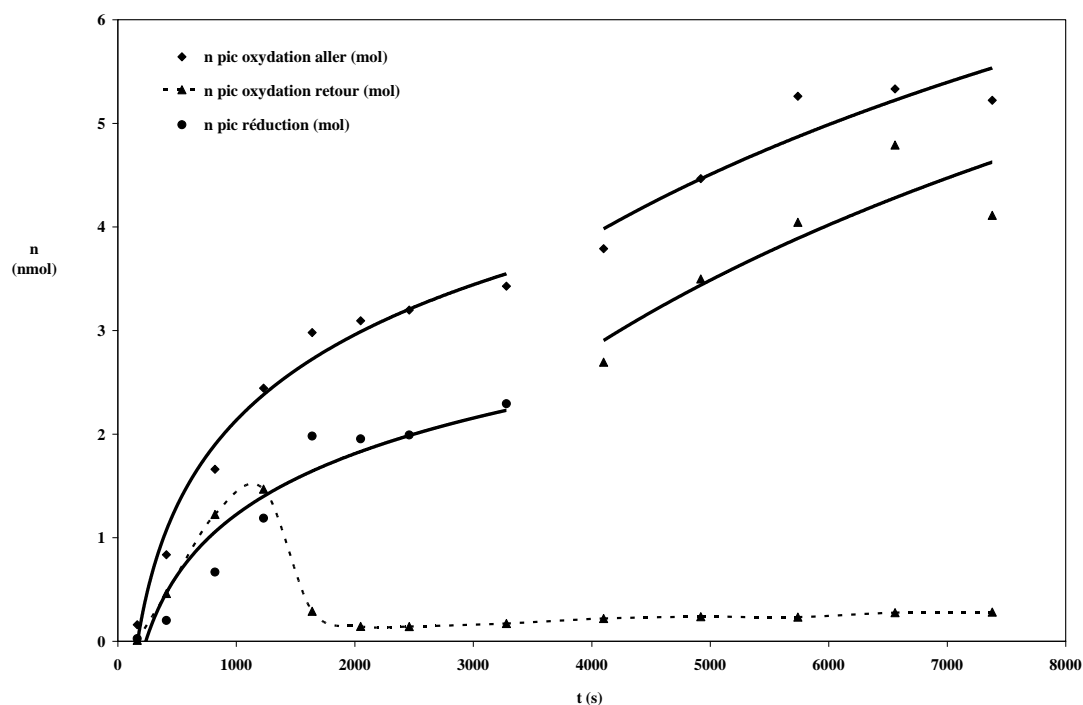


Figure 24 : quantité de matière impliquée dans chacun des trois pics observés sur les voltammogrammes cycliques sur une douelle de chauffe F en fonction du temps.

Electrode de travail : fil en or de 1,0 cm de long et 75 μm de diamètre.

L'évolution de la quantité de matière correspondant aux pics d'oxydation et de réduction suit la même tendance que pour les macérations avec les disques de douelles. Les composés s'oxydant en surface créent un gradient de concentration ce qui entraîne la diffusion d'autres composés du bois vers la surface. La loi de Fick régit donc le phénomène de transport des composés au sein du bois de chêne.

La quantité de matière échangée au niveau du pic d'oxydation au balayage retour passe systématiquement par un maximum pour toutes les expérimentations faites sur les douelles. Quatre analyses faites par type de chauffe ont permis de calculer la charge moyenne correspondant à ce pic. Celle-ci est reportée en fonction des chauffes sur la figure 25 :

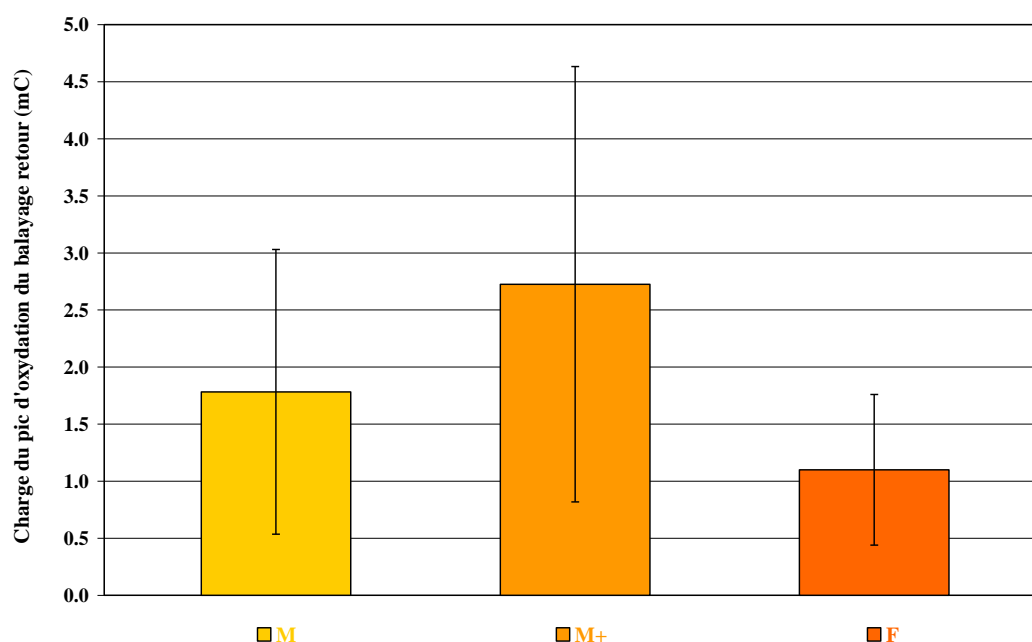


Figure 25 : charge maximum du pic d'oxydation au balayage retour provenant des voltammogrammes cycliques du fil en or de 1,0 cm de long et 75 μ m de diamètre posé sur les douelles de chauffes M, M+ et F en fonction du temps

Les résultats présentent une variabilité assez importante, inhérente à la composition chimique du bois, la quantité d'électricité du pic d'oxydation du balayage retour passe toutefois par un maximum pour la chauffe M+. La quantité d'électricité est directement corrélée à la concentration des composés oxydés ce qui va dans le sens de l'étude de Chatonnet quant à la quantité de composés formés pendant la chauffe ([37]). Cette tendance rappelle celle obtenue sur la **figure 22 du chapitre 3** avec les mesures d'angles de contact.

IV.4. Capteur électrochimique sur la surface du bois

Un capteur électrochimique (SIF) a été développé au laboratoire avec l'objectif de pallier le principal problème posé par le fil en or sur la planche, c'est-à-dire la méconnaissance de la surface de l'électrode en contact avec le bois. La mise en place du système de mesure a demandé une réflexion et un effort technique important, une telle mesure n'ayant jamais été réalisée sur le bois à notre connaissance. Le capteur possède une électrode de travail constituée de douze UME reliées entre elles et dont les surfaces sont connues, le potentiel imposé est à chaque électrode identique en tout point. Chaque UME est composée d'un fil en or inséré dans une résine époxy, ne laissant apparaître qu'un disque de 50µm de diamètre.

a. Effet de l'âge de la maturation

Un lot de merrains, dont le temps de maturation s'échelonne de 1 à 25 mois, est prélevé sur le parc. Les expérimentations portent en premier lieu sur les merrains non poncés puis sur les mêmes merrains dont la surface est fraîchement poncée sur une épaisseur de 1 mm environ. Le but de cette étude est double, d'une part vérifier si la mesure réalisée avec le capteur est capable de discriminer le temps de séchage sur parc, d'autre part, présenter l'évolution de la composition chimique de la surface du bois après le ponçage du bois lorsque le merrain est transformé en douelle. Les voltammogrammes des différents essais sont portés sur la figure 26 pour les merrains non poncés et la figure 27 pour les merrains poncés.

Le premier constat, pour les merrains non poncés comme pour ceux qui sont poncés, est une tendance globale à la diminution de l'indice antioxydant de la surface des merrains au cours du temps d'exposition sur parc. De plus l'intensité de la vague d'oxydation est, à temps de maturation égal, plus importante pour le merrain poncé que sur le merrain brut. Ceci met en évidence que l'oxydation est plus importante pour les composés du bois en surface que pour ceux qui se trouvent à l'intérieur.

Il est important de noter que les merrains utilisés proviennent d'arbres différents et que la variabilité entre deux arbres est importante. Par conséquent les écarts observés sont probablement dus aux écarts de composition chimique des différents arbres. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de suivre l'évolution de l'indice antioxydant de la surface d'un même lot de bois au cours du temps d'exposition sur parc.

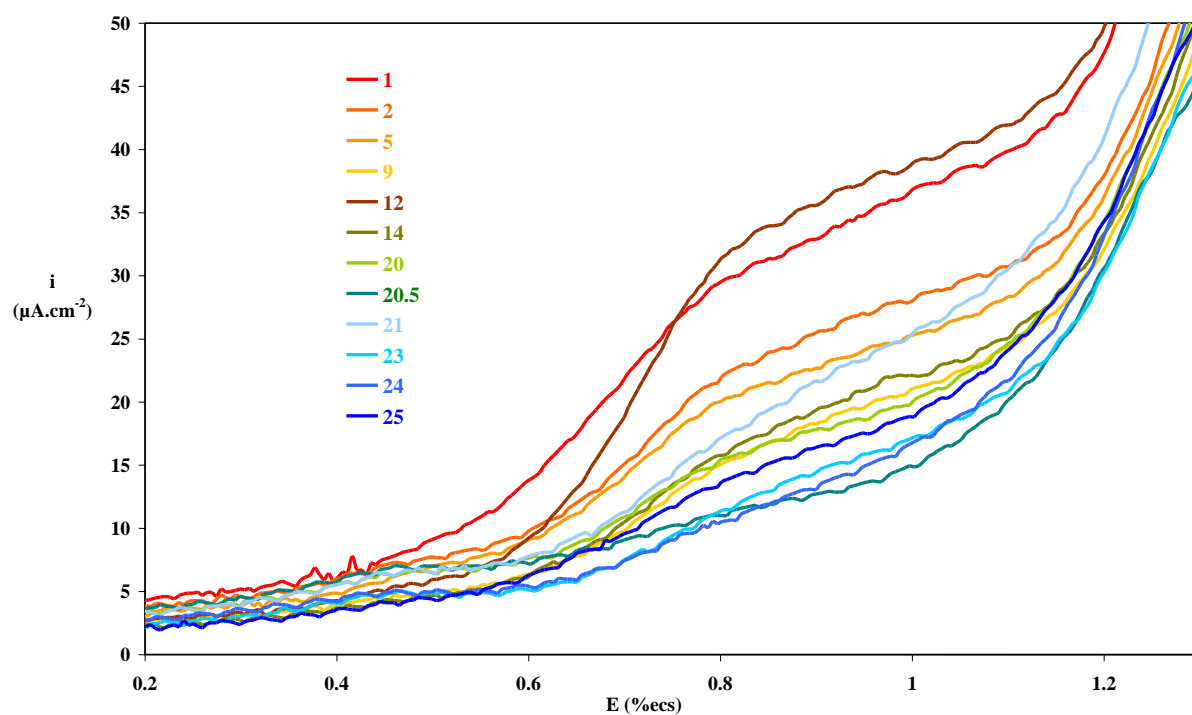


Figure 26 : partie anodique des voltammogrammes cycliques réalisés sur des merrains non poncés à différents temps de maturation. Capteur SIF. $u=50\text{mV.s}^{-1}$.

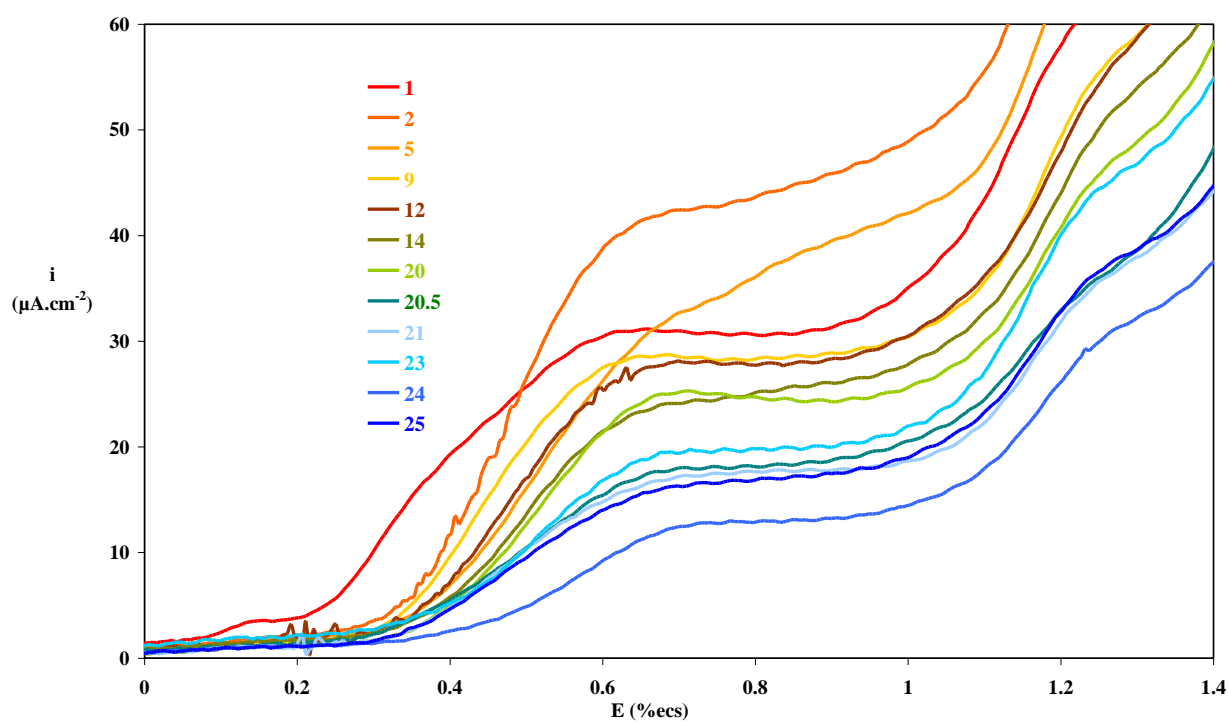


Figure 27 : partie anodique des voltammogrammes cycliques réalisés sur des merrains poncés à différents temps de maturation. Capteur SIF. $u=50\text{mV.s}^{-1}$.

Le potentiel de début de la vague d'oxydation indique que les merrains bruts ont des composés qui s'oxydent à des potentiels supérieurs à 0,6 V%ecs alors que l'oxydation des composés présents dans les merrains poncés débute entre 0,2 et 0,4 V%ecs. Au cours de la maturation sur parc, la quasi-totalité des composés présentant un potentiel d'oxydation bas sont oxydés. La surface du bois présente donc une véritable protection antioxydante vis-à-vis des composés facilement oxydables.

Afin de mieux visualiser l'évolution de la quantité de composés s'oxydant sur la surface du bois, chaque voltammogramme obtenu sur les merrains poncés de la figure 27 a été segmenté en cinq plages de potentiels : 0,2-0,4 ; 0,4-0,6 ; 0,6-0,8 ; 0,8-1,0 ; 1,0-1,2 ; 1,2-1,4 V%ecs. L'aire sous la courbe de chaque section a été calculée et multipliée par la vitesse de balayage, ce qui correspond alors à la quantité d'électricité par unité de surface impliquée dans l'oxydation des composés du bois. Pour chaque zone de potentiels, les densités de charges sont reportées en fonction du temps sur la figure 28. Il apparaît que la quantité de composés susceptibles d'être oxydés sur la surface du bois subit la plus forte diminution au cours des 12 premiers mois et ce pour les composés oxydables entre 1,2 et 1,4 V%ecs.

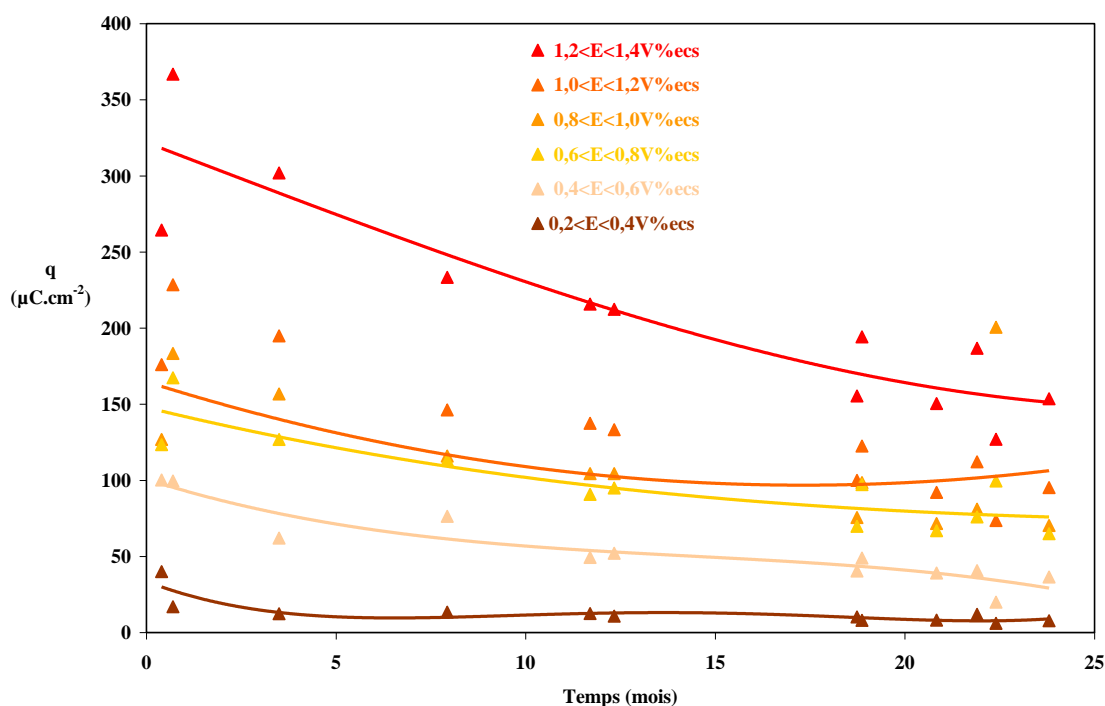


Figure 28 : évolution de la quantité d'électricité par unité de surface entre 0,2 et 1,4 V%ecs provenant des vagues d'oxydation du capteur sur des merrains poncés à différents temps de maturation. Capteur SIF. $u=50\text{mV.s}^{-1}$.

Cette première étude réalisée avec le capteur SIF est riche en information. L'exposition des merrains sur parc soumet les composés présents sur la surface du bois à une oxydation progressive suivant l'épaisseur du merrain qui transforme en premier lieu les composés les plus facilement oxydables. Il est aussi nécessaire de rappeler que ce phénomène fait partie d'un processus complexe mettant en concurrence des mécanismes d'oxydation, la dégradation microbiologique et l'élimination par « lessivage » des composés du bois.

b. Effet du ponçage et de l'orientation d'un merrain

L'influence du ponçage a été étudiée à l'aide du capteur SIF sur un merrain dont le temps d'exposition sur parc est de 23 mois. Deux paramètres sont étudiés : l'orientation du merrain et l'effet du ponçage. L'orientation du merrain peut éventuellement avoir une importance car la face supérieure est directement exposée aux intempéries et à l'écoulement des eaux de pluie, elle est notée **S** et la face inférieure est notée **I**.

Le ponçage des merrains donne lieu à un renouvellement de la surface lors de la préparation des douelles. L'étude de ce paramètre peut donc permettre de savoir si les surfaces non poncées puis poncées présentent des propriétés électrochimiques différentes. Le capteur est posé sur le merrain brut, noté **B** puis sur le même merrain poncé sur une épaisseur d'environ 1mm, noté **P**.

Les mesures ont été faites à quatre endroits différents sur le merrain, la position correspond à l'indice **i**.

- l'effet du ponçage :

		Face	
		Supérieure	Inférieure
Ponçage	Brut	SBi	IBi
	Poncé	SPi	IPi

Tableau 5 : notation des types de mesures faites sur les merrains.

Les voltammogrammes obtenus sur les merrains non poncés puis poncés à divers endroits de la face supérieure et inférieure sont relevés sur la figure 29. Le dessin de la légende permet d'associer la couleur de chaque voltammogramme au type de mesure associé : face, ponçage et position.

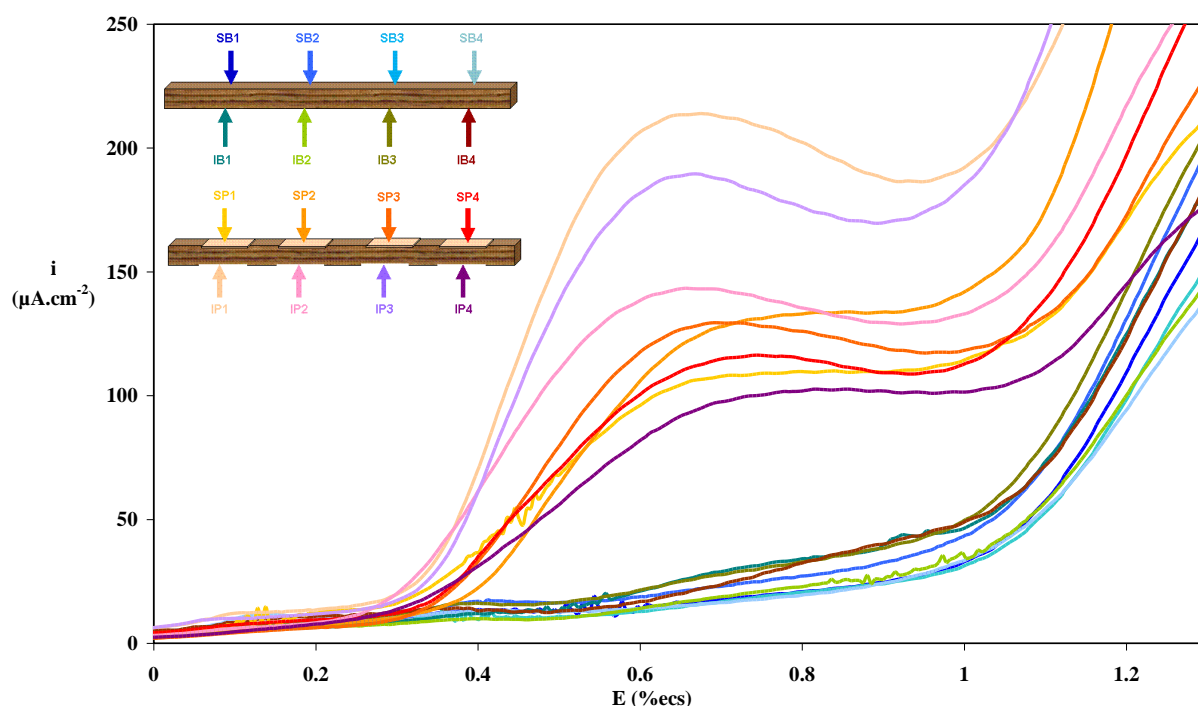


Figure 29 : voltammogrammes linéaires en oxydation réalisés à différentes positions sur un merrain exposé 23 mois sur parc, non poncé puis poncé. Capteur SIF.
 $u=50\text{mV.s}^{-1}$.

Il apparaît dans l'exemple de la figure 29 qu'un merrain non poncé présente un indice antioxydant beaucoup plus faible que le même merrain dont la surface est poncée, compris entre 100 et 215 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ pour un merrain poncé. En revanche, tous les voltammogrammes obtenus sur des merrains non poncés ont un indice inférieur à 45 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ et la variabilité du signal électrochimique est beaucoup plus faible. Un merrain présente donc une variabilité chimique interindividuelle importante qui disparaît avec la maturation sur parc avec une oxydation facilitée par l'environnement extérieur : oxygène de l'air, pluie. Il semble aussi au premier abord que la face supérieure du merrain, directement exposée aux intempéries, présente une variabilité chimique moindre et un signal électrochimique plus faible pour sa face poncée par rapport à la face inférieure. Deux autres essais réalisés dans des conditions similaires sur d'autres merrains ne vont toutefois pas dans ce sens. La différence de la quantité et de la nature des composés électroactifs sur la face supérieure ou inférieure des merrains semble donc être due à la variabilité naturelle du bois de chêne.

Cette hypothèse reste à vérifier en réitérant l'étude avec une épaisseur de ponçage plus précise et en multipliant les échantillons pour voir si une tendance se dégage au-delà de la variabilité importante.

c. Effet du bousinage

Les premiers essais réalisés avec le capteur ont été effectués sur des douelles de chauffes différentes :M, M+ et F. Ils n'ont pas permis la discrimination des chauffes ; mais le principal problème résidait alors dans la conception du capteur qui était en cours de développement. D'autres essais prometteurs ont pu être réalisés sur des douelles de chauffe G comme l'indique la figure 30 :

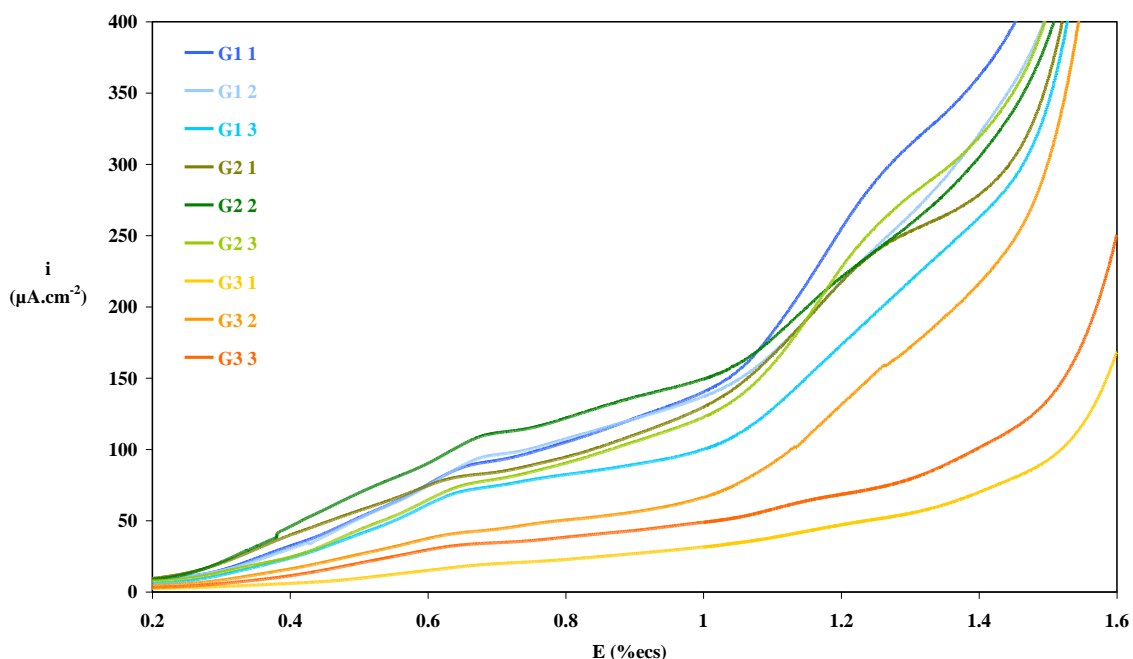


Figure 30 : voltammogrammes linéaires en oxydation pour différentes positions sur des douelles de chauffe G. Capteur SIF. $u=6\text{mV.s}^{-1}$.

Les vagues d'oxydation obtenues sur les douelles G1 et G2 ont des intensités supérieures à celles qui sont associées aux douelles G3. Les indices antioxydants globaux sont donc supérieurs pour les douelles G1 et G2. Une grande quantité de composés oxydables est présente sur la surface du bois, qui provient d'un réservoir de molécules plus important dans le bois ou qui est issue d'un type de chauffe produisant plus de composés oxydables.

D'autres résultats, représentés sur la **figure 24** du **chapitre III** et obtenus à partir des mesures d'angles de contact d'un vin rouge sur les mêmes types d'échantillons peuvent être mis en parallèle avec ces résultats électrochimiques. La tendance est similaire pour les deux mesures avec des résultats semblables pour les chauffes G1 et G2 et une valeur supérieure pour la chauffe G3, ce qui semble montrer que le comportement électrochimique de la surface du bois est lié à la mouillabilité.

d. Application dans une cuve de fermentation et un vin rouge

Un essai a été réalisé avec le capteur dans le chai d'un domaine bordelais. Le capteur a été placé au fond d'une cuve Taransaud dès la fin de la fermentation alcoolique pour réaliser une voltammétrie linéaire en oxydation. Avant l'entonnage en fût du vin rouge, un échantillon a été prélevé, dilué à 1/20 (V/V) et un voltammogramme linéaire en oxydation a été obtenu avec le capteur dans la solution préparée comme indiqué sur la figure 31 :

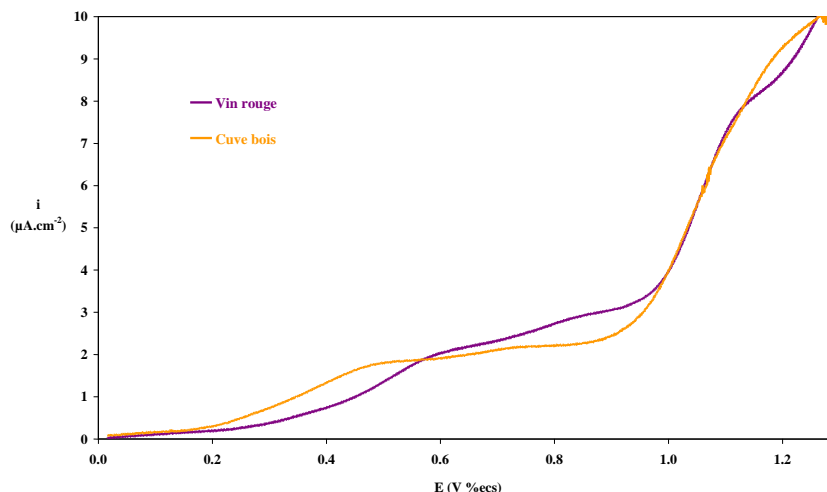


Figure 31 : voltammogramme linéaire en oxydation du capteur posé au fond d'une cuve de fermentation en bois et dans le vin rouge ayant subi la fermentation alcoolique dans la cuve (dilution 1/20 dans une solution hydroalcoolique). $U=6\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les deux voltammogrammes différencient clairement la cuve du vin y ayant séjourné. D'un point de vue quantitatif il est délicat de comparer les deux signaux car le volume de liquide provenant de la mesure sur la surface n'est pas connu. En revanche, d'un point de vue qualitatif, le bois de la cuve offre plus de composés s'oxydant à des potentiels plus bas, compris entre 0,2 et 0,5 V %ecs, et moins aux potentiels entre 0,8 et 1,0 V %ecs. Ces deux mesures prouvent donc qu'il reste des composés sur la surface du bois qui peuvent passer en solution ou que des composés viennent s'adsorber spécifiquement sur la surface du bois lors de la fermentation.

Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que de nombreuses molécules impliquées dans l'élevage du vin en barrique ont des propriétés électrochimiques. Les méthodes classiques utilisées pour l'étude du comportement électrochimique de 26 d'entre elles ont fait ressortir les potentialités de l'électrochimie dans l'analyse qualitative et quantitative de quelques-unes d'entre elles. La proximité des potentiels d'oxydation ou de réduction de plusieurs molécules n'autorise pas un dosage sélectif. Toutefois il est possible, pour les réactions d'oxydation, d'obtenir un seuil d'oxydabilité grâce à la valeur du ou des potentiels de demi-vagues et un indice d'activité antioxydante global par la valeur de la quantité d'électricité sous la vague d'oxydation entre deux potentiels définis. La réduction électrochimique directe de quelques aldéhydes ou de quelques hydrazones formées par la réaction avec de l'hydrazine, permet de proposer un indice global aldéhydique. Ces deux indices sont exploitables pour des vins et pour des solutions hydroalcooliques laissées au contact avec le bois pendant des temps donnés. Un cas particulier intéressant est celui où le rapport surface du bois- volume de liquide en contact est identique à celui qui est rencontré dans une barrique.

Il est également possible, grâce aux méthodes électrochimiques, de caractériser directement la surface du bois. L'emploi d'une électrode de travail constituée par un fil en or au contact direct de la surface du bois et l'application de la méthodologie de l'électrochimie en couche mince permet notamment de distinguer le type de chauffe pratiqué sur une douelle. Le capteur conçu au cours de cette étude, constitué par 12 UME cylindriques en or, connectées en série et réparties suivant une géométrie circulaire, fournit des corrélations entre les phénomènes d'oxydation de surface et le temps de stockage des merrains sur parc.

Références bibliographiques

1. S.K. Trabelsi, N. Belhadj Tahar, B. Trabelsi et R. Abdelhedi, *Electrochemical oxidation of ferulic acid in aqueous solutions at gold oxide and lead dioxide electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35, 967-973.
2. K. Yakovleva, S. Kurzeev, E. Stepanova, T. Fedorova, B. Kuznetsov et O. Koroleva, *Characterization of plant phenolic compounds by cyclic voltammetry*. Applied Biochemistry and Microbiology, 2007, 43, 661-668.
3. P.A. Kilmartin, H. Zou et A.L. Waterhouse, *A Cyclic Voltammetry Method Suitable for Characterizing Antioxidant Properties of Wine and Wine Phenolics*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49, 1957-1965.
4. S. Gunckel, P. Santander, G. Cordano, J. Ferreira, S. Munoz, L.J. Nunez-Vergara et J.A. Squella, *Antioxidant activity of gallates: an electrochemical study in aqueous media*. Chemico-Biological Interactions, 1998, 114, 45-59.
5. Z. Yang, D. Zhang, H. Long et Y. Liu, *Electrochemical behavior of gallic acid interaction with DNA and detection of damage to DNA*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 624, 91-96.
6. R. Larcher, G. Nicolini, D. Bertoldi et T. Nardin, *Determination of 4-ethylcatechol in wine by high-performance liquid chromatography-coulometric electrochemical array detection*. Analytica Chimica Acta, 2008, 609, 235-240.
7. S.N. Guha et K. Indira Priyadarsini, *Kinetic and redox characteristics of phenoxyl radicals of eugenol and isoeugenol: A pulse radiolysis study*. International Journal of Chemical Kinetics, 2000, 32, 17-23.
8. A. Ciszewski et G. Milczarek, *Preparation and general properties of chemically modified electrodes based on electrosynthesized thin polymeric films derived from eugenol*. Electroanalysis, 2001, 13, 860-867.
9. K. Hirakawa, T. Imato, S. Yamasaki et H. Oura, *Electrochemical responses of dopamine and ascorbic acid at carbon graphite electrode with polyeugenol-overoxidized polypyrrole film*. Bulletin of the Faculty of Engineering, 2002, 39, 95-100.
10. S.Y. Kishioka et A. Yamada, *Electrooxidation of vanillyl alcohol in acidic aqueous solution using rotating ring-disk electrode voltammetry*. Analytical Sciences, 2005, 21, 429-432.
11. Q. Wu et H.D. Dewald, *Voltammetry of Coumarins*. Electroanalysis, 2001, 13, 45-48.
12. P. Parpot, A.P. Bettencourt, G. Chamoulaud, K.B. Kokoh et E.M. Belgsir, *Electrochemical investigations of the oxidation-reduction of furfural in aqueous medium: Application to electrosynthesis*. Electrochimica Acta, 2004, 49, 397-403.
13. R. Salazar, P.A. Navarrete-Encina, C. Camargo, J.A. Squella et L.J. Núñez-Vergara, *Electrochemical oxidation of C4-vanillin and C4-isovanillin-1,4-dihydropyridines in aprotic medium: reactivity towards free radicals*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 622, 29-36.
14. F. Bettazzi, I. Palchetti, S. Sisalli et M. Mascini, *A disposable electrochemical sensor for vanillin detection*. Analytica Chimica Acta, 2006, 555, 134-138.
15. P. Parpot, A.P. Bettencourt, A.M. Carvalho et E.M. Belgsir, *Biomass conversion: attempted electrooxidation of lignin for vanillin production*. Journal of applied electrochemistry, 2000, 30, 727-731.
16. V.E. Tarabanko, D.V. Petukhov et G.E. Selyutin, *New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin*. Kinetics and catalysis, 2004, 45, 569-577.

17. W.H. Chan, W.M. Lee, C.L. Foo et W.K. Tang, *Ion-selective electrodes in organic analysis_Determination of vanillin by a vanillate-selective electrode*. Analyst, 1987, 112, 845-848.
18. J.J. Jow et T.C. Chou, *Product distributions and kinetics of cathodic reduction of vanillin in aqueous solution*. Electrochimica Acta, 1987, 32, 311-317.
19. M. Chandrasekaran, M. Noel et V. Krishnan, *Glassy carbon surface effects on the electroreduction of aromatic carbonyl compounds*. Journal of applied electrochemistry, 1992, 22, 1072-1076.
20. L. Agüí, J.E. López-Guzmán, A. González-Cortés, P. Yáñez-Sedeño et J.M. Pingarrón, *Analytical performance of cylindrical carbon fiber microelectrodes in low permittivity organic solvents: determination of vanillin in ethyl acetate*. Analytica Chimica Acta, 1999, 385, 241-248.
21. J.L. Hardcastle, C.J. Paterson et R.G. Compton, *Biphasic sonoelectroanalysis: simultaneous extraction from, and determination of vanillin in food flavoring*. Electroanalysis, 2001, 13, 899-905.
22. M. Avila, M.C. González, M. Zougagh, A. Escarpa et A. Rios, *Rapid sample screening method for authenticity controlling vanilla flavors using a CE microchip approach with electrochemical detection*. Electrophoresis, 2007, 28, 4233-4239.
23. A.L. Waterhouse et S.E. Ebeler, *Chemistry of wine flavor*. American Chemical Society, 1998, 245p.
24. P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean et D. Dubourdieu, *Traité d'oenologie. Chimie du vin, stabilisation et traitements*. Dunod, 2004, 2, 566p.
25. I. Jarauta, I. J. Cacho, et V. Ferreira, *Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: an analytical study*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2005, 53, 4166–4177.
26. I. Cutzach, P. Chatonnet, R. Henry et D. Dubourdieu, *Identifying new volatile compounds in toasted oak*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47, 1663-1667.
27. I. Cutzach, P. Chatonnet, R. Henry et D. Dubourdieu, *Identification of volatile compounds with a "toasty" aroma in heated oak used in barrelmaking*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45, 2217-2224.
28. P. Chatonnet et D. Dubourdieu, *Identification of substances responsible for the sawdust aroma in oak wood*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1998, 76, 179-188.
29. D. Ferreras, E. Fernandez et E. Falque, *Effects of oak wood on the aromatic composition of Vitis vinifera L. var. treixadura wines*. Food Science and Technology International, 2002, 8, 343-349.
30. B. Fernandez de Simon, E. Cadahia et J. Jalocha, *Volatile compounds in a spanish red wine aged in barrels made of spanish, french, and american oak wood*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51, 7671-7678.
31. D. Matejíček, O. Mikes, B. Klejdus, D. Sterbová et V. Kubán, *Changes in contents of phenolic compounds during maturing of barrique red wines*. Food Chemistry, 2005, 90, 791-800.
32. C. Saucier, M. Jourdes, Y. Glories et S. Quideau, *Extraction, detection, and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54, 7349-7354.
33. M.C. Diaz-Maroto, E. Sanchez-Palomo et M.S. Perez-Coello, *Fast screening method for volatile compounds of oak wood used for aging wines by headspace SPME-GC-MS (SIM)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2004, 52, 6857-61.
34. Y. Hayasaka, K.L. Wilkinson, G.M. Elsey, M. Raunkjaer et M.A. Sefton, *Identification of natural oak lactone precursors in extracts of american and french*

- oak woods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55, 9195-9201.
35. M. Del Alamo Sanza et I. Nevares Domínguez, *Wine aging in bottle from artificial systems (staves and chips) and oak woods: anthocyanin composition*. Analytica Chimica Acta, 2006, 563, 255-263.
 36. A.J. Bard, *Electrochimie. Principes, méthodes et applications*. Paris : Masson, 1983, 791p.
 37. P. Chatonnet, *Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition chimique et la qualité des vins élevés en fûts de chêne*. Thèse, Université Bordeaux II, 1995, 252p.
 38. A. Tallec, *Electrochimie organique: synthèses et mécanismes*. Masson, Paris, 1985, 204p.
 39. G. Dryhurst, *Electrochemistry of biological molecules*. Academic Press, 1977, 601.
 40. M. Dekker, *Organic electrochemistry*. M. Dekker New York, 2001, 1393.
 41. A. Zhou, S. Kikandi et O.A. Sadik, *Electrochemical degradation of quercetin: Isolation and structural elucidation of the degradation products*. Electrochemistry Communications, 2007, 9, 2246-2255.
 42. S.K. Trabelsi, N.B. Tahar et R. Abdelhedi, *Electrochemical behavior of caffeic acid*. Electrochimica Acta, 2004, 49, 1647-1654.
 43. L.F. da Silva, N.R. Stradiotto et H.P. Oliveira, *Determination of caffeic acid in red wine by voltammetric method*. Electroanalysis, 2008, 20, 1252-1258.
 44. A. Rodrigues, A.C. Silva Ferreira, P. Guedes de Pinho, F. Bento et D. Geraldo, *Resistance to oxidation of white wines assessed by voltammetric means*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55, 10557-10562.
 45. R.C. Martins, R. Oliveira, F. Bento, D. Geraldo, V.V. Lopes, P. Guedes de Pinho, C.M. Oliveira et A.C. Silva Ferreira, *Oxidation Management of White Wines Using Cyclic Voltammetry and Multivariate Process Monitoring*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56, 12092-12098.
 46. O. Ksenzhek, S. Petrova et M. Kolodyazhny, *Redox Spectra Of Wines*. Electroanalysis, 2007, 19, 389-392.
 47. J. Wu, J. Liu, M. Fu, G. Li et Z. Lou, *Classification of chinese yellow wines by chemometric analysis of cyclic voltammogram of copper electrodes*. Sensors, 2005, 5, 529-536.
 48. V. Castaignède, H. Durliat et M. Comtat, *Amperometric and potentiometric determination of catechin as model of polyphenols in wines*. Analytical Letters, 2003, 36, 1707-1720.
 49. J.W. Nicholas, J.M. Melinda et N. Arjan, *Vanillin*. Phytochemistry, 2003, 63, 505-515.
 50. S.R. Rao, et G.A. Ravishankar, *Vanilla flavour: production by conventional and biotechnological routes*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80, 289-304.
 51. A.L. Pometto III et D.L. Crawford, *Whole-cell bioconversion of vanillin to vanillic acid by Streptomyces viridosporus*. Applied and environmental microbiology, 1983, 45, 1582-1585.
 52. J. Overhage, H. Priefert et A. Steinbüchel, *Biochemical and genetic analysis of ferulic acid catabolism in Pseudomonas sp. strain HR199*. Applied and environmental microbiology, 1999, 65, 4837-4847.
 53. A. Muheim et K. Lerch, *Towards a high-yield bioconversion of ferulic acid to vanillin*. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999, 51, 456-461.
 54. H. Priefert, J. Rabenhorst et A. Steinbüchel, *Biotechnological production of vanillin*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 56, 56-296.

55. J. Overhage, A. Goodwin et H. Preifert, *Highly efficient biotransformation of eugenol to ferulic acid and further conversion to vanillin in recombinant strains of Escherichia coli*. Applied and environmental microbiology, 2003, 69, 6569-6576.
56. S.M. Kang, H.Y. Jung, Y.M. Kang, J.Y. Min, C.S. Karigar, J.K. Yang, S.W. Kim, Y.R. Ha, S.H. Lee et M.S. Choi, *Biotransformation and impact of ferulic acid on phenylpropanoid and capsaicin levels in Capsicum annuum L. cv. P1482 cell suspension cultures*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53, 3349-3453.
57. R. Plaggenborg, J. Overhage, A. Loos, J. Archer, P. Lessard, A. Sinskey, A. Steinbüchel et H. Priefert, *Potential of Rhodococcus strains for biotechnological vanillin production from ferulic acid and eugenol*. Applied microbiology and biotechnology, 2006, 72, 745-755.
58. D. De Faveria, P. Torrea, B. Aliakbariana, J.M. Domínguez, P. Perego et A. Convertia, *Response surface modeling of vanillin production by Escherichia coli JM109pBB1*. Biochemical Engineering Journal, 2007, 36, 268-275.
59. P. Barghini, D. Di Gioia, F. Fava et M. Ruzzi, *Vanillin production using metabolically engineered Escherichia coli under non-growing conditions*. Microbial Cell Factories, 2007, 6.
60. S.N. Guha et K. Indira Priyadarsini, *Kinetic and redox characteristics of phenoxyl radicals of eugenol and isoeugenol: A pulse radiolysis study*. International Journal of Chemical Kinetics, 2000, 32, 17-23.
61. L. Rojo, J.M. Barcenilla, B. Vázquez, R. González et J. San Román, *Intrinsically antibacterial materials based on polymeric derivatives of eugenol for biomedical applications*. Biomacromolecules, 2008, 9, 2530-2535.
62. D.V. Stergiou, M.I. Prodromidis, P.G. Veltsistas et N.P. Evmiridis, *Ozone Monitoring Based on a Biosensor Concept Utilizing a Reagentless Alcohol Oxidase Electrode*. Analytical Chemistry, 2006, 78, 4676-4682.
63. M. Groppe, S. Thanos, W. Schuhmann et P. Heiduschka, *Measurement of nitric oxide production by the lesioned rat retina with a sensitive nitric oxide electrode*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 37, 797-807.
64. M. De Rosso, D. Cancian, Panighel, A. Dalla Vedova, R. Flamini, *Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols*. Wood Science and Technology, 2008.
65. M.S. Thompson, W.F. De Giovani, B.A. Moyer et T.J. Meyer, *Novel electrocatalytic procedure for the oxidation of alcohols, aldehydes, cyclic ketones, and carbon-hydrogen bonds adjacent to olefinic or aromatic groups*. The Journal of Organic Chemistry, 1984, 49, 4972-4977.
66. P. Zuman, *Aspects of electrochemical behavior of aldehydes and ketones in protic media*. Electroanalysis, 2006, 18, 131-140.
67. M. Ristic, M. Kotorcevic, C.M. Lacnjevac, A.M. Jokic et M.M. Jaksic, *Some specific potentiodynamic behaviour of certain aldehydes and monosaccharides: some simple and some specific aldehydes*. Electrochimica Acta, 2000, 45, 2973-2989.

- Conclusion générale et perspectives -

Les principaux objectifs poursuivis pendant ce travail sont de deux natures :

- montrer l'apport de quelques principes généraux de la physico-chimie pour mieux comprendre les phénomènes rencontrés dans le passage du bois de chêne à la barrique et à son utilisation pour l'élevage du vin.
- proposer quelques méthodes expérimentales relativement simples et faciles de mise en œuvre pour caractériser le bois et sa surface aux différentes étapes rencontrées au cours de la fabrication de la barrique et de son utilisation.

Dans le premier cas l'analyse succincte des phénomènes de transfert de matière, d'adsorption et de mouillabilité a permis de rendre compte de l'évaporation du vin au cours de son élevage, des échanges gaz-liquide au travers du bois et de la fixation de quelques molécules sur sa surface.

L'essentiel de l'effort a néanmoins porté sur la proposition de méthodes expérimentales pour la caractérisation du bois :

- mesure de la masse volumique, de la porosité ouverte et du rapport entre la porosité ouverte et la porosité fermée par des simples mesures de masses d'échantillons de bois imbibés d'un liquide qui le mouille.
- détermination des angles de contact entre la surface du bois et différents types de liquide de structure et de propriétés différentes. Le choix judicieux de trois liquides et l'application des théories de la mouillabilité ont permis de définir des grandeurs de surface telles que la tension superficielle et les composantes dispersive, acide-base, acide et basique dans la terminologie de Lewis.
- évaluation de l'ascension capillaire dans les pores du bois suivant l'axe longitudinal avec des mesures de masse au cours de l'imprégnation d'un échantillon de bois par un liquide qui le mouille.
- emploi de méthodes électrochimiques à l'état stationnaire sur électrode à disque tournant ou sur ultramicroélectrode pour l'étude de l'oxydation électrochimique de 20 molécules en oxydation et de la réduction de 11 aldéhydes avant ou après leur réaction avec de l'hydrazine. Les résultats obtenus ont permis de définir une activité antioxydante globale et un indice aldéhydique global pour une solution complexe renfermant plusieurs de ces molécules.
- application de la théorie de l'électrochimie en couche mince pour caractériser directement une surface de bois à l'aide d'une électrode filiforme mise en contact étroit avec le bois.

- conception, construction et développement d'un capteur original constitué de douze ultramicroélectrodes de 50µm de diamètre réparties sur un cercle concentrique à l'électrode de référence. Ce capteur a été utilisé pour l'étude de merrains à différents temps de séchage et de douelles ayant subies des chauffes diverses.

A notre connaissance aucune des méthodes expérimentales proposées n'a été utilisée dans la tonnellerie. De même il ne semble pas que des déterminations électrochimiques à la surface du bois soient disponibles dans la bibliographie.

Les principaux résultats obtenus concernent l'adaptation ou la création de mesures physico-chimiques pour déterminer la porosité du bois, ses propriétés acido-basiques de surface, l'aptitude à l'oxydation de ces molécules et la définition de quelques indices généraux donnant accès à la comparaison de différents échantillons. La diversité des théories et des méthodes envisagées a rendu ce programme ambitieux. Compte tenu du temps imparti à l'étude, de la présence de programmes développés chez l'industriel avant le début de ce travail, il n'a pas toujours été possible de tirer toutes les corrélations espérées. De ce fait les perspectives sont les suivantes : dans les prochains mois, trois des méthodes proposées vont être installées sur un site industriel, il s'agit de la mesure de la porosité ouverte à l'aide du diiodométhane, de la sélection des merrains sur le parc à bois et des douelles à la sortie de la machine qui les fabrique à l'aide des mesures d'angles de contact entre différents liquides et la surface du bois. Enfin un effort tout particulier sera apporté au capteur constitué d'ultramicroélectrodes d'or pour qu'il devienne un outil systématique dans la sélection des merrains et des douelles pour la fabrication d'une barrique donnée.

Au-delà de ces premières actions de transferts technologiques, il semble qu'il faille approfondir bon nombre d'études physico-chimiques dédiées au séchage du bois ou à sa pyrolyse pour intégrer les résultats obtenus dans le monde de la tonnellerie.

- Nomenclature -

Abréviation	Signification
AB	Acide-base
ECS	Electrode au calomel saturée
Eq.	Equation
F	Chauffe forte
G	Grande chauffe
GPES	Logiciel pilotant le potentiostat μ Autolab Metrohm
IB	Face inférieure d'un merrain brut
IP	Face inférieure d'un merrain poncé
LW	Lifshitz-van der Waals
M	Chauffe moyenne
M+	Chauffe moyenne +
Ox	Oxydant
Red	Réducteur
SB	Face supérieure d'un merrain brut
SP	Face supérieure d'un merrain poncé
UME	Ultramicroélectrode

Les unités usuelles sont indiquées entre parenthèses.

Symbole	Signification	Unités
a	Constante caractéristique de l'isotherme de Langmuir	mol.m^{-3} (mol.L^{-1})
b_i	Coefficient d'adsorption de i	<i>Adimensionnel</i>
B_0	Nombre de Bond	<i>Adimensionnel</i>
C	Concentration	mol.m^{-3} (mol.L^{-1})
C_i	Concentration de l'espèce i	mol.m^{-3} (mol.L^{-1})
$C(x,0)$	Concentration à x et à t=0	mol.m^{-3} (mol.L^{-1})
$C(0,t)$	Concentration à x=0 et à t	mol.m^{-3} (mol.L^{-1})
C^*	Concentration constante	mol.m^{-3} (mol.L^{-1})
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
D^0	Coefficient de diffusion binaire	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
d	Diamètre de l'électrode	M
d'	Diamètre des pores	M

Symbole	Signification	Unités
dS	Elément de surface	m ²
dx	Element de distance	M
E	Potentiel relatif de l'électrode	V(%ref)
E ₀	Potentiel standard d'un couple rédox	V(%ref)
E _{1/2}	Potentiel de demi-vague	V(%ref)
E _p	Energie potentielle mécanique de surface	N.m (kg.m ² .s ⁻²)
ΔE	Différence de potentiel	V
e	Electron	<i>Adimensionnel</i>
f	Fréquence	s ⁻¹
F	Constante de Faraday	A.s.mol ⁻¹ (C.mol ⁻¹)
F _c	Force capillaire	kg.m.s ⁻² (N)
F _f	Force de frottement	kg.m.s ⁻² (N)
g	Accélération de la pesanteur	m.s ⁻² (N.kg ⁻¹)
h	Hauteur	M
H	Taux d'humidité relative	<i>Adimensionnel</i>
ΔH	Chaleur d'adsorption	kg.m ² .s ⁻² (J)
I	Intensité	A
I _{pic}	Intensité du pic	A
I _{lim ox}	Intensité limite en oxydation	A
I _{lim red}	Intensité limite en réduction	A
i	Densité de courant	A.m ⁻²
j	Densité de flux	mol.s ⁻¹
K	Perméabilité	m.s ⁻¹ (cm.s ⁻¹)
k'	Constante	M
k	Coefficient de transfert de matière	m.s ⁻¹ (cm.s ⁻¹)
k°	Constante de vitesse intrinsèque du transfert électronique redox	<i>Adimensionnel</i>
k _{ox}	Constante de vitesse du transfert anodique	<i>Adimensionnel</i>
k _{red}	Constante de vitesse du transfert cathodique	<i>Adimensionnel</i>
ℓ	Epaisseur de l'échantillon pour les mesures de densité	M
ℓ'	Epaisseur de la douelle	M
L	Largeur	M
Symbole	Signification	Unités
m	Masse	Kg

m_0	Masse anhydre	Kg
m_w	Masse hydratée	Kg
M	Masse molaire	g.mol^{-1}
n	Nombre d'électrons	<i>Adimensionnel</i>
P	Pression	Pa
ΔP	Différence de pression	Pa
Q	Quantité d'électricité	A.s (C)
Q'	Flux de matière	mol.m^{-2}
R	Constante des gaz parfaits	$8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R'	Vitesse de diffusion interfaciale	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
r	Rayon	M
r_A	Rayon apparent	M
r_g	Rayon de la goutte	M
Re	Nombre de Reynolds	<i>Adimensionnel</i>
S	Surface	m^2
Sc	Nombre de Schmidt	<i>Adimensionnel</i>
T	Température	K
t	Temps	S
t_p	Période de la tension carrée	S
u	Vitesse de balayage	V.s^{-1}
V	Volume	m^3
V_0	Volume à l'état anhydre	m^3
V_p	Volume des pores	m^3
V_w	Volume à l'état humide	m^3
w	Teneur en eau	<i>Adimensionnel</i>
x	Distance à la surface de l'électrode ou à la surface du bois	M
α	Coefficient de transfert anodique	<i>Adimensionnel</i>
β	Coefficient de transfert cathodique	<i>Adimensionnel</i>
γ	Tension superficielle	N.m^{-1}
γ_{LV}	Tension superficielle liquide-vapeur	N.m^{-1}
γ_{SL}	Tension superficielle solide-liquide	N.m^{-1}
Symbole	Signification	Unités
γ_{SV}	Tension superficielle solide-vapeur	N.m^{-1}

δ	Epaisseur de la couche de diffusion	M
ε	Porosité	<i>Adimensionnel</i>
ε_i^0	Porosité longitudinale, tangentielle, ou radiale	<i>Adimensionnel</i>
η	Viscosité dynamique	Pa.s
θ	Angle de contact	degré angulaire
θ_i	Taux de recouvrement	<i>Adimensionnel</i>
λ	Epaisseur de la membrane	M
λ'	Rapport du diamètre d'une espèce par le diamètre d'un pore	M
ν	Viscosité cinématique	m ² .s ⁻¹
π	Nombre PI	3,1416
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
ρ^m	Masse volumique du bois	kg.m ⁻³
ρ_c^m	Masse volumique de la paroi des cellules	kg.m ⁻³
ρ_0	Masse volumique du bois anhydre	kg.m ⁻³
ρ_c	Masse volumique spécifique	kg.m ⁻³
ρ_w	Masse volumique à l'état humide	kg.m ⁻³
φ	Rapport du volume fermé sur le volume ouvert	<i>Adimensionnel</i>
Γ	Concentration surfacique	mol.m ⁻²
Γ_{\max}	Concentration surfacique maximale	mol.m ⁻²
Γ_e	Concentration surfacique à l'équilibre	mol.m ⁻²
ω	Vitesse de rotation de l'électrode	rad.s ⁻¹ (tours.min ⁻¹)

Physico-chemical study of wood-wine interface during ageing in barrels

Physico-chemical processes occur during wine ageing and make its control difficult. The goal of this work is to offer to barrelmakers some theoretical elements and physico-chemical methods to characterize oak wood. A theoretical part describes some profiles of concentration of some molecules submitted to diffusion and adsorption in wood. Six tools for characterization of wood, its surface and its chemical composition are then presented. A first group concerns the determination of porosity by impregnation of hexadecane, the definition of acid and base components from contact angle measurements and the estimation of pore sizes deducted from speed of capillary ascending. A second group is relative to electrochemistry with the study, in a model solution, of 28 molecules ; the definition of a global antioxidant activity and a global aldehydic index ; electrochemical measurements are also realized directly on wood surface with an original sensor.

Etude physico-chimique de l'interface bois-vin pendant l'élevage en barriques.

Thèse présentée et soutenue par **William GIRAUD** le 6 mai 2009 à Toulouse.

Directeur de thèse : Maurice COMTAT.

Résumé :

Des phénomènes physico-chimiques complexes interviennent lors de l'élevage du vin en barriques et rendent sa maîtrise complexe. L'objectif général de ce travail est de proposer au monde de la tonnellerie des concepts théoriques et des méthodes physico-chimiques globales pour caractériser le bois de chêne. Une partie théorique décrit des profils de concentration qui rendent compte de la diffusion et de l'adsorption de quelques composés dans le bois. Six outils de caractérisation du bois, de sa surface et de sa composition chimique sont ensuite présentés. Un premier groupe porte sur la détermination de la porosité par l'imprégnation d'hexadécane, la définition de composantes acides et basiques de la surface à partir de mesures d'angles de contact et l'estimation de la dimension des pores déduite de la vitesse d'ascension capillaire. Un deuxième groupe est relatif à l'électrochimie avec l'étude en solution modèle de 28 molécules, la définition d'une activité antioxydante globale et d'un indice global aldéhydique ; des mesures électrochimiques sont également réalisées directement sur la surface du bois à l'aide d'un capteur original.

Mots clés : barrique en chêne - interface bois/vin – adsorption/diffusion - composantes acide/base - angle de contact - porosité du bois - antioxydant/aldéhydes - capteur électrochimique

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503
Université Paul Sabatier
31062 TOULOUSE Cedex 9